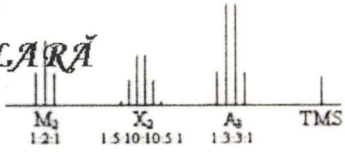
CEZAR BENDIC VIORICA MELTZER

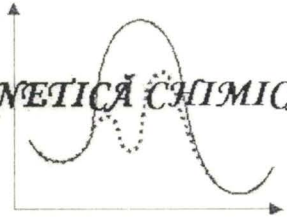
CONSTANTIN MIHAILCIUC

CHIMIE FIZICĂ

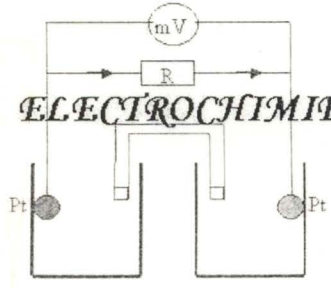
STRUCTURĂ ŞI SPECTROMETRIE MOLECULARĂ



TERMODINAMICĂ

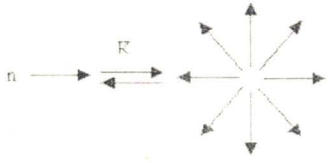


CINETICĂ CHIMICĂ



ELECTROCHIMIE

COLOIZI



Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CEZAR BENDIC VIORICA MELTZER
CONSTANTIN MIHAILCIUC

CHIMIE FIZICĂ

STRUCTURĂ ŞI SPECTROMETRIE MOLECULARĂ
TERMODINAMICĂ
CINETICĂ CHIMICĂ
ELECTROCHIMIE
COLOIZI

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: **Prof. dr. Ioan Găinar**
Prof. dr. Elena Volanschi

III 478639

152105

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

54/B44.56(2#)

B.C.U. Bucuresti
C20050517

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
BENDIC, CEZAR
Chimie fizică / Cezar Bendic, Viorica Meltzer, Constantin Mihailciuc – București: Editura Universității din București, 2004
Bibliografie
ISBN 973-575-960-8

I. Meltzer, Viorica
II. Mihailciuc, Constantin

544(075.8)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PREFAȚĂ

„CHIMIE FIZICĂ" pentru biochimişti constituie principala sursă bibliografică pentru studenții de la secția de Biochimie a Facultății de Biologie, la cursul de Chimie fizică.

Cursul, structurat în V părți, cuprinde 23 de capitole şi tratează noțiuni fundamentale din domeniile: structură şi spectrometrie moleculară, termodinamică chimică, cinetică chimică, electrochimie şi coloizi.

În ultimele trei decenii s-a constatat o dezvoltare rapidă a cercetărilor interdisciplinare dintre care se detaşează cele din domeniul *biochimiei şi biofizicii.*

De altfel în 1945 Schrödinger a publicat cartea „Ce este viața", carte care a avut o mare influență asupra evoluției biochimiei, biofizicii şi biologiei moleculare. Una dintre problemele fundamentale abordate de Schrödinger în această lucrare este legată de posibilitatea aplicării principiilor termodinamicii vieții (sistemelor vii).

Ciclurile metabolice care se desfăşoară în organismele vii pot fi considerate sisteme termodinamice deschise, în care au loc reacții consecutive, în cursul cărora se schimbă substanță între celulele organismului şi mediul înconjurător (vecinătate), mediu care poate fi considerat un substrat celular activ. Schimbul de substanță între celulă şi mediul exterior are ca efect regenerarea produşilor inițiali şi eliminarea de produşi în exterior. Pe seama acestui schimb şi a reacțiilor care au loc se produce o disipare de energie în substrat.

Datele experimentale asupra unei serii largi de procese biochimice, atestă rolul esențial al interacțiilor moleculare indiferent de natura lor (prin legături de hidrogen, electrostatice, dipolare, Van der Waals) în procesele de recunoaştere la scară moleculară. Din punct de vedere teoretic, modelarea acestor interacții reprezintă o problemă esențială a înțelegerii mecanismelor chimice, a structurilor moleculare şi a posibilităților de exploatare a proprietăților moleculare, în special la nivel biologic şi în sinteze controlate.

În timp ce interacțiile intramoleculare joacă un rol important în structura moleculelor biologice, interacțiile intermoleculare determină formarea unor complecşi moleculari, cu rol esențial în diferite procese chimice şi metabolice.

Cunoaşterea şi înțelegerea acestora, oferă posibilitatea, nu numai a explicării modului de acțiune a substanțelor cu activitate fiziologică în interacție cu diferite substraturi, dar şi pe aceea a prevederii acesteia şi deci la sinteza proiectată de medicamente.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Importanța și influența cineticii chimice în dezvoltarea cineticii și catalizei enzimatice sunt binecunoscute, iar teoriile moderne privind reacțiile oscilante și haosul chimic propun explicații verosimile pentru comportarea multor sisteme biochimice și funcționarea unor organe vii.

Cooperarea dintre electrochimie, pe de o parte, și biologie și biochimie, pe de altă parte, a condus la apariția bioelectrochimiei care-și propune să explice, spre exemplu, rolul crucial al transferului electronic (sau de sarcină) în reglarea biologică a mecanismului de apărare al organismului viu. Multe reacții enzimatice sunt de natură electrochimică, enzimele fiind nu numai catalizatorii ci și conductorii între situsurile active. Dar și alte fenomene biochimice ca fotosinteza, excitarea nervoasă, coagularea sângelui, transportul prin membrane etc. sunt strâns conectate cu reacțiile electrochimice.

Starea coloidală este privită ca o altă stare în care, sub condiții potrivite, se poate afla o substanță. În sistemele vii mușchii, celulele nervoase, membranele, sângele etc. sunt sisteme disperse.De altfel se consideră că procesele de formare și de îmbătrânire ale materiei vii urmează îndeaproape legile chimiei coloidale.

Tot mai multe sunt cercetările orientate spre descifrarea tainelor vieții, a proceselor care au loc în celulele biologice, a posibilităților de a interveni și influența natura acestor procese. Și tot mai intens este efortul științific de a înțelege într-o manieră teoretică coerentă, calitativă dar mai ales cantitativă desfășurarea acestor fenomene din sistemele vii.

Chimia fizică a pătruns adânc în toate ramurile chimiei, inclusiv în biochimie, ridicând nivelul teoretic al acestora, permițând abordări mai sigure și exacte ale problemelor specifice.

Cercetările și lucrările din oricare ramură a chimiei sunt în mare măsură aplicații ale chimiei fizice. Din acest motiv tratatele, monografiile și revistele din oricare domeniu al chimiei nu mai sunt azi accesibile decât celor cu o bună pregătire în domeniul chimiei fizice.

Prezenta lucrare are ca scop să-i înarmeze pe biochimiști cu cunoștințele esențiale și necesare de chimie fizică, deschizându-le drumul spre noi orizonturi prin corelarea adecvată a substratului unor procese fizico-chimice fundamentale cu particularitățile lor biologice.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

PARTEA I 13
STRUCTURA ŞI SPECTROMETRIE MOLECULARĂ 13
CAPITOLUL I 14
BAZELE MECANICII CUANTICE ONDULATORII 14
I.1 Postulatele mecanicii cuantice ondulatorii. 15
I.1.1 Aplicații 20
I.2 Teoria orbitalelor moleculare 23
I.2.1 Aproximarea funcției de stare 23
I.2.2 Metoda variațională 25
I.2.3 Metode de calcul OM 27
I.3 Metoda HÜCKEL 29
I.3.1 Aproximațiile metodei 29
I.3.2 Proprietăți moleculare obținute din valorile energiilor OM 35
I.3.3 Proprietăți moleculare obținute utilizând orbitalele moleculare 38
I.3.4 Indici de reactivitate 41
1. Modelul moleculei izolate. Indici statici de reactivitate 41
2. Modelul dinamic. Indici dinamici de reactivitate 43
I.3.5 Aplicații 45
CAPITOLUL II 53
MECANICA MOLECULARĂ 53
II.1 Definirea câmpului de forță în mecanica moleculară 53
II.1.1 Energia de întindere a legăturii 55
II.1.2 Energia de deformare a unghiului de valență 56
II.1.3 Energia de torsiune 57
II.1.4 Energia datorată interacțiilor între atomii nelegați 58
1. Interacțiile van der Waals 59
2. Interacția prin legături de hidrogen 59
3. Interacția electrostatică 60
II.1.5 Aspecte suplimentare ale câmpului de forță 61
1. Energia datorată modificării unui unghi diedru impropriu 62
2. Termeni care presupun interacții vicinale 1 – 4 62
3. Conceptul atomului unit 62
4. Limitarea interacțiilor atomilor nelegați 63
5. Folosirea constrângerilor 64
II.2 Caracteristicile generale ale câmpurilor de forță 64
II.2.1 MM+ (Molecular Mechanics +) 64
II.2.2 AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement) 67

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2.3 OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) 67
II.2.4 BIO+ 68
II.2.5 Optimizarea geometriei moleculare 69
1. Metoda steepest descent 72
2. Metoda gradientului conjugat 72
3. Metodele Newton-Raphson 73
4. Criterii de convergență 73
CAPITOLUL III 75
DINAMICA MOLECULARĂ 75
III.1 Bazele dinamicii moleculare 75
III.2 Etapele simulării unei dinamici moleculare 78
III.2.1 Condițiile inițiale şi perioada de încălzire 78
III.2.2 Echilibrul şi colectarea de date 79
III.2.3 Răcirea lentă (simulated annealing) 80
CAPITOLUL IV 82
SPECTROMETRIE MOLECULARĂ 82
IV.1 Spectrometria de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN) 84
IV.1.1 Condiția de rezonanță magnetică nucleară 85
IV.1.2 Populația nivelelor. Procese de relaxare 87
IV.1.3 Deplasarea chimică 88
IV.1.4 Structura fină a spectrelor RMN 91
IV.1.5 Aplicații 95
IV.2 Spectrometria în infraroşu (IR) 98
IV.2.1 Moduri normale de vibrație. Reguli de selecție 98
IV.2.2 Clasificarea vibrațiilor. Vibrații caracteristice. 100
IV.2.3 Aplicații ale spectrometriei IR în chimia organică 103
IV.3 Spectrometria în ultraviolet şi vizibil (UV-VIS) 108
IV.4 Spectrometrie de emisie 114
Bibliografie 118
PARTEA II 119
TERMODINAMICĂ 119
CAPITOLUL V 120
NOȚIUNI TERMODINAMICE FUNDAMENTALE 120
V.1 Sistem termodinamic. Funcții şi variabile de stare 120
- V.2 Proces termodinamic 122
- V.3 Variabilele unui sistem termodinamic 123
- V.3.1 Volumul 124
- V.3.2 Presiunea 126
- V.3.3 Temperatura. Principiul zero al termodinamicii 127
- V.3.4 Variabila de compoziție 131

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- V.4 Lucru mecanic. Căldura 132
- V.5 Mărimi molare parțiale 133
- V.5.1 Proprietățile mărimilor molare parțiale 135
- V.5.2 Ecuații fundamentale 136
- V.5.3 Metode de determinare 140
V.5.3.1 Metoda analitică 140
V.5.3.2 Metoda grafică 141
V.5.3.3 Metoda intersecțiilor 142
- V.6 Mărimi molare aparente 143
CAPITOLUL VI 146
- PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII 146
- VI.1 Energia internă 146
- VI.1.1 Energia internă în reacții chimice 149
VI.1.2 Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne 151
- VI.2 Entalpia 152
VI.2.1. Semnificația derivatelor parțiale ale entalpiei 153
- VI.3 Aplicații ale principiului întâi în procese fizice 157
VI.3.1 Efecte termice în schimbări de stare 157
VI.3.2 Efecte termice asociate dizolvării și diluării 159
- VI.3.3 Călduri de amestecare 166
VI.4 Aplicațiile principiului întâi la reacții chimice. Termochimia 168
- VI.4.1 Legea Lavoisier-Laplace 169
- VI.4.2 Legea lui Hess 169
- VI.4.3 Legea lui Kirchhoff 170
- VI.4.4 Călduri de formare 172
- VI.4.5 Călduri de combustie 174
- VI.4.6 Energii de legătură 176
VI.5 Aplicații ale principiului întâi în procese metabolice 178
VI.5.1 Cicluri metabolice 178
VI.5.2 Căldura metabolică 180
VI.5.3 Mecanismul producerii căldurii metabolice 181
CAPITOLUL VII 184
PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII 184
VII.1 Procese reversibile și ireversibile 184
- VII.2 Enunțurile principiului II al termodinamicii 185
VII.3 Principiul II în procese reversibile 190
VII.4 Principiul II în procese ireversibile 192
VII.5 Căldură necompensată și entropie creată 194
VII.6 Formularea locală a principiului II 195
VII.7 Entropie și organism viu 197

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.8 Variația entropiei cu parametrii asociați 198
VII.9 Entropia gazului ideal 200
VII.10 Variația entropiei în transformări de fază 203
VII.11 Entropia asociată unei reacții chimice 204
VII.12 Entropia de amestecare în gaze ideale 204
VII.13 Viteză de reacție, producere de entropie și afinitate chimică 205
VII.14 Potențiale termodinamice. Criterii generale de echilibru și selecție pentru procesele fizico-chimice 209
VII.14.1 Energia liberă sau potențialul termodinamic Helmholtz 209
VII.14.2 Entalpia liberă sau potențialul termodinamic Gibbs 211
VII.14.3 Potențialul termodinamic Gibbs în procese metabolice 213
VII.14.4 Variația potențialelor cu variabilele de stare 216
VII.15 Ecuațiile Gibbs-Helmholtz 220
VII.16 Potențialul chimic 221
VII.16.1 Variația potențialului chimic cu parametrii asociați 226
CAPITOLUL VIII 228
ECHILIBRUL CHIMIC ÎN GAZE IDEALE 228
VIII.1 Legea acțiunii maselor. Izoterma de reacție 228
VIII.2 Deplasarea echilibrului chimic cu parametrii de stare 232
VIII.3 Reacții de echilibru în sisteme vii 235
ANEXA I 237
ANEXA II 238
CONCLUZII 239
Bibliografie 240
PARTEA III 243
CINETICĂ CHIMICĂ 243
CAPITOLUL IX. 244
INTRODUCERE 244
IX.1 Obiect de studiu 244
IX.2 Principalele noțiuni 246
IX.2.1 Viteza de reacție 246
IX.2.2 Lege de viteză și constanta cinetică 248
IX.2.3 Ordin de reacție 249
IX.2.4 Molecularitate 251
IX.2.5 Reacție elementară 252
IX.2.6 Reacții reversibile și ireversibile 253
IX.3 Determinări experimentale 253
IX.3.1 Determinarea legii de viteză 254
IX.3.2 Determinarea dependenței constantei de viteză de temperatură 257
Metoda grafică 258

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metoda analitică 260
Forma diferențială 261
IX.4 Bariera energetică chimică (Modelul Eyring) 262
CAPITOLUL X. 268
LEGILE DE VITEZĂ INTEGRALE 268
X.1 Reacția ireversibilă de ordinul I 268
X.2 Reacția reversibilă de ordinul I 274
CAPITOLUL XI. 283
DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ DINTR-O CARACTERISTICĂ MOLECULARĂ CE ESTE PROPORȚIONALĂ CU CONCENTRAȚIA 283
XI.1 Reacția ireversibilă de ordinul I 283
XI.2 Reacția reversibilă de ordinul I 285
CAPITOLUL XII. 287
REACȚII COMPLEXE 287
XII.1 Reacții concurente 287
XII.2 Reacții consecutive 291
XII.3 Aproximația stării staționare 298
XII.3.1 Aplicarea aproximației stării staționare în cazul reacției consecutive A→B→C 299
CAPITOLUL XIII. 304
REACȚII CATALITICE 304
XIII.1 Cataliza 305
XIII.2 Autocataliză 309
Bibliografie: 312
PARTEA IV 313
ELECTROCHIMIE 313
CAPITOLUL XIV 314
REACȚIA DE ELECTROD ŞI ELECTRODUL 314
XIV.1 Reacția chimică redox şi reacția de electrod 314
XIV.1.1 Comparație 314
XIV.1.2 Transformarea reacției chimice redox în reacții de electrod 315
XIV.1.3 Termodinamica reacției globale $R_1+O_2 \Leftrightarrow R_1+O_2$ 317
XIV.2 Reacția de electrod 321
XIV.2.1 Studiul reacției de electrod 321
XIV.2.2 Ansamblu de două etape 322
XIV.2.3 Clasificare 322
XIV.2.4 Oxidare şi reducere 323
XIV.2.5 Convenția asupra supratensiunii/polarizării 323
XIV.2.6 Potențialul de electrod 324

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XIV.2.7 Potențialul de electrod la curent nul 325
XIV.2.8 Convenții asupra curentului și potențialului de electrod 326
XIV.3 Curbe de polarizare 327
XIV.3.1 Definiție 327
XIV.3.2 Dispozitivul experimental în montaj potențiostatic 328
XIV.3.3 Alura curbelor de polarizare 329
XIV.3.3.1 Generarea curbelor de polarizare 329
Reacția de electrod rapidă (reversibilă) 330
Reacția de electrod lentă (ireversibilă) 331
XIV.3.3.2 Curbe de polarizare în soluții apoase 332
XIV.4 Legea Nernst 334
XIV.4.1 Condiția de echilibru termodinamic 334
XIV.4.2 Deducerea termodinamică a legii Nernst pentru o reacție de electrod rapidă (reversibilă) 334
CAPITOLUL XV 338
ELECTROZI 338
XV.3 Clasificarea electrozilor după funcția lor 338
XV.3.1 Electrozi de referință 338
Electrodul de calomel saturat (ECS) 338
XV.3.2 Electrozi de lucru 343
Electrozi redox sau electrozi de speța zero 344
Electrozi de speța întîi 346
Electrozi de speța a doua 347
XV.3.3 Contraelectrozi 349
XV.3.4 Addenda 350
CAPITOLUL XVI 351
REACȚIA DE ELECTROD ȘI CELULA ELECTROCHIMICĂ 351
XVI.1 Celule electrochimice producătoare de energie electrică și de energie chimică 351
XVI.1.1 Pila galvanică sau generator electrochimic în descărcare 351
XVI.1.2 Celula de electroliză sau acumulator în încărcare 353
XVI.2 Termodinamica pilelor galvanice 357
XVI.2.1 Variația tensiunii de curent nul cu temperatura. Deducerea mărimilor termodinamice 357
XVI.2.2 Legea Nernst. Deducerea termodinamică a legii Nernst pentru celula electrochimică $Pt/O_1/R_1//O_2/R_2/Pt$ 359
CAPITOLUL XVII 362
PILE DE CONCENTRAȚIE 362
XVII.1 Generalități 362
XVII.2 Pile de concentrație fără transport, fără joncțiune lichidă 363
XVII.2.1 Pila cationică 364

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XVII.3 Pile de concentrație cu transport (cu joncțiune lichidă) 366
XVII.3.1 Pila cationică 367
XVII.4 Pile de concentrație cu potențial de joncțiune lichidă eliminat 370
XVII.4.1 Pila cationică 370
XVII. 5 Comparații între tensiunile pilelor de concentrație 372
XVII.5.1 Pile de concentrație cu și fără transport (cu și fără joncțiune lichidă) 372
XVII.5.2 Pile de concentrație cu joncțiune lichidă cu potențial de joncțiune lichidă și cu potențial de joncțiune lichidă eliminat 373
CAPITOLUL XVIII 374
CINETICĂ DE ELECTROD ÎN REGIM STAȚIONAR 374
XVIII.1 Generalități 374
XVIII.1.1 Noțiunea de stare staționară 374
XVIII.1.2 Electrod imobil într-un fluid în mișcare. Modelul Nernst 374
XVIII.1.3 Rapiditate și reversibilitate 376
XVIII.1.3.1 Reacție rapidă-lentă 376
XVIII.1.3.2 Reacție reversibilă-ireversibilă 376
XVIII.1.4 Control cinetic de transfer de sarcină și de transport de masă prin difuziune 376
XVIII.1.5 Distribuția electronilor în metal și în soluția electrolitică 378
XVIII.2 Reacția de electrod rapidă (reversibilă) 380
XVIII.2.1 Deducerea ecuației $i=i(\eta;i_{dla},i_{dlc})$ 381
XVIII.3 Reacția de electrod lentă (ireversibilă) 383
XVIII.3.1 Deducerea ecuațiilor $i=i(E)$, $i=i(E;E^o)$, $i=i(E,E_{rev})$ 385
XVIII.3.1.1 Modelul Eyring 385
XVIII.3.1.2 Factorul de simetrie 389
XVIII.3.2 Ecuația Butler-Volmer $i=i(\eta;i^o)$ 391
XVIII.3.2.1 Cazul echilibrului. Deducerea cinetică a legii Nernst. 391
XVIII.3.2.2 Legile limită ale supratensiunii 393
Cazul supratensiunilor slabe. Aproximația în origine 393
Cazul supratensiunilor mari. Aproximația Tafel 394
Bibliografie: 398
PARTEA V 399
COLOIZI 399
CAPITOLUL XIX 400
GENERALITĂȚI 400
XIX.1 Introducere 400
XIX.2 Proprietăți ale soluțiilor coloidale 401
XIX.3 Sistemele coloidale și biologia 402
XIX.4 Clasificarea sistemelor disperse 403

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XIX.4.1 După natura interacțiunii cu mediul de dispersie 403
XIX.4.2 După gradul de dispersie 404
XIX.4.3 După numărul dimensiunilor dispersate 404
XIX.4.4 După natura (starea de agregare) a fazelor 405
XIX.4.5 Clasificarea coloizilor macromoleculari 406
CAPITOLUL XX 408
STRUCTURA SISTEMELOR COLOIDALE 408
XX.1 Structura solilor liofobi 408
XX.2 Structura coloizilor liofili de asociație (micele de asociație) 410
XX.3 Cauza apariției sarcinii particulelor coloidale 412
CAPITOLUL XXI 416
STRATUL DUBLU ELECTROCHIMIC 416
XXI.1 Generalități 416
XXI.2 Modelul Helmholtz-Perrin 417
XXI.3 Modelul Gouy-Chapman 419
XXI.4 Modelul Stern 421
CAPITOLUL XXII 423
PREPARAREA SISTEMELOR DISPERSE 423
XXII.1 Generalități 423
XXII.2 Procedee de condensare 423
XXII.2.1 Metodele de condensare fizice 424
XXII.2.2 Metodele de condensare chimice 424
XXII.3 Procedee de dispersare 424
XXII.3.1 Metode de dispersare fizică 424
XXII.3.2 Metode de dispersare chimică 426
CAPITOLUL XXIII 428
PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE 428
XXIII.1 Dializa 428
XXIII.2 Electrodializa 429
XXIII.3 Ultrafiltrarea 430
Bibliografie: 431

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA I

STRUCTURĂ ŞI SPECTROMETRIE MOLECULARĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL I

BAZELE MECANICII CUANTICE ONDULATORII

La baza teoriei cuantice moderne ondulatorii privind materia sta ipoteza îndrăzneață făcută în 1924 de către de Broglie referitoare la dualitatea undă-corpuscul a materiei. Prin analogie cu fotonul, de Broglie asociază oricărei particule de masa m si viteza $\bar{v}$ o undă a cărei lungime de undă este dată de relația:

$$\lambda = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{m\bar{v}} \tag{I.1}$$

Justețea acestei ipoteze primită inițial cu scepticism, a fost confirmată în 1927 de către experiențele lui Davisson şi Germer referitoare la difracția electronilor la trecerea lor prin foite metalice subțiri, conducând la figuri de interferență asemănătoare celor obținute cu raze X.

Ipoteza lui de Broglie face ca postulatul cuantificării privind mişcarea electronului introdus de Bohr sa devină de prisos. Asimilând electronul în mişcarea sa pe orbita în jurul nucleului cu o unda staționară de Broglie, se impune în mod firesc condiția ca circumferința orbitei circulare sa fie un multiplu întreg al lungimi de undă $2\pi \cdot r = n\lambda$. Luând în considerare relația (I.1) rezultă simplu:

$$\bar{p} = m\bar{v}r = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar \tag{I.2}$$

care nu este altceva decât condiția de cuantificare introdusă de Bohr prin postulat.

La interpretarea naturii undelor de Broglie apar unele dificultăți. Astfel, considerând particula un pachet de unde, centrul acestui pachet s-ar propaga în spațiu ca o particulă, dar dimensiunile pachetului ar creşte necontenit şi particula ar deveni din ce în ce mai difuză. Prin difracție, particula s-ar desface în unde izolate pierzându-şi individualitatea. Pe de alta parte, considerând că undele de Broglie iau naştere într-un mediu format dintr-un număr foarte mare de particule, deci sunt formate din particule, figurile de interferență ar trebui să depindă de intensitatea fascicolului folosit şi nu de numărul total de particule care au fost folosite în obținerea figurilor respective, fapt constatat experimental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Interpretarea justa a undelor de Broglie a fost dată de Max Born. Acesta atribuie o semnificație statistică, probabilistică undelor de Broglie, ceea ce permite înțelegerea fenomenelor ondulatorii, fără a fi necesar sa se renunțe la caracterul individual al particulelor . După Max Born , într-un punct oarecare al spațiului, intensitatea undelor de Broglie este proporțională cu probabilitatea de a găsi particula în punctul respectiv. Conform acestei interpretări, undele de Broglie nu au nimic comun cu undele fizicii clasice, deci nu trebuie considerate unde materiale. Aceste unde sunt de fapt unde de probabilitate care determină probabilitatea de a găsi particula într-un punct al spațiului şi care, întocmai unor unde pilot, vor dirija într-un fel mişcarea particulelor, ținând locul traiectoriei din mecanica clasică.

Teoria Bohr-Sommerfeld privind structura atomului, deşi introduce cuantificarea, operează cu noțiunile fizicii clasice, iar imaginea electronului în mişcarea pe orbite staționare în jurul nucleului, este, datorită dualității undă-corpuscul, lipsita de sens fizic.

In descrierea fenomenelor atomice trebuie renunțat la imaginile intuitive date de fizica clasică privind mişcarea corpurilor. Problemele privind structura atomilor şi a moleculelor trebuie abordate pe o cale cu totul noua, folosind un aparat matematic adecvat. Există doua direcții de abordare care, deşi diferite, conduc la rezultate identice: cea a lui Heisenberg bazată pe reprezentarea matriceală a operatorilor (mărimi proprii noii mecanici), care a condus la *mecanica matriceală* şi cea a lui Schrödinger bazată pe conceptul de unda de Broglie şi care a generat *mecanica ondulatorie*. Cele doua mecanici nu numai ca ajung la rezultate identice ci, după cum s-a demonstrat ulterior, sunt perfect echivalente, având doar un limbaj diferit. Astfel, ele sunt cunoscute în fizica moderna sub denumirea comuna de mecanica cuantică.

I.1 Postulatele mecanicii cuantice ondulatorii.

La baza noii mecanici stau câteva postulate generale, a căror valabilitate este conferită prin confirmarea experimentala a concluziilor ce decurg din aplicarea lor. Aceste postulate nu sunt unice, nu formează un cadru formal logic, dar scot în evidență caracterul abstract si matematic al mecanicii cuantice ondulatorii.

Postulatul 1. Starea la momentul t a unui sistem format din N particule este descrisă în întregime de o funcție matematică numită funcție de unda sau funcție de stare a sistemului $\Psi(q,t)$; q definește setul celor 3N coordonate ale sistemului la momentul t.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Funcțiile de stare sunt funcții regulare ce aparțin spațiului Hilbert, având proprietăți rezonabile cerute de sistemele reale. Sunt funcții ale unor variabile reale, univoce, continue, derivabile, mărginite și de pătrat integrabile. Această ultimă proprietate înseamnă că integrala pătratului modulului funcției, extinsă asupra întregului domeniu de definiție, există si este legată de semnificația statistică data undelor de Broglie de către Max Born.

Conform acestei semnificații atâta timp cât variabilele, observabilele (proprietățile măsurabile ale sistemului) sunt reale, funcțiile de undă în sine pot să nu aibă o semnificație fizică. Lucrul acesta este evident, aceste funcții fiind în general funcții complexe. Ceea ce are semnificație este tocmai pătratul modulului funcției de undă, adică produsul $\Psi^*(q)\cdot\Psi(q) = |\Psi(q)|^2$, căruia Max Born îi atribuie semnificația de **densitate de probabilitate**. Cantitatea:

$$\Psi^*(q)\cdot\Psi(q)\ d(q) = |\Psi(q)|^2\ d(q) \qquad (I.3)$$

unde $\Psi^*(q)$ este complex conjugata funcției $\Psi(q)$, reprezintă deci probabilitatea de a găsi sistemul în elementul de volum $d(q)$.

Prin integrarea relației (I.3) pe întreg spațiu se va obține probabilitatea ca cele N particule ale sistemul sa se găsească undeva în spațiu, care evident va fi egala cu unitatea:

$$\int|\Psi(q)|^2\ d(q) = 1 \qquad (I.4)$$

Relația (I.4) se mai numește dat fiind semnificația ei și condiția de normare la unitate a funcției $\Psi(q)$, condiție ce se impune oricărei funcții de stare.

In situația în care relația (I.4) nu este îndeplinită se procedează la normarea funcției prin înmulțirea sa cu o constantă de normare N. Astfel funcția $\Psi(q)$ este înlocuita cu funcția normată $\Phi(q) = N\cdot\Psi(q)$ în care N este constanta de normare

O altă condiție ce poate fi impusă funcțiilor de stare și care conduce la o simplificare a calculelor este condiția de ortogonalitate a funcțiilor dată de relația:

$$\int\Psi_i^*(q)\cdot\Psi_j(q)d(q) = 0 \qquad (I.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cele două condiții, de normare și de ortogonaliate, pot fi scrise sub forma condiției de ortonormare:

$$\int \Psi_i^*(q) \cdot \Psi_j(q) d(q) = \delta_{ij} \qquad (I.6)$$

unde δ_{ij} reprezintă simbolul Kronecker: $\delta_{ij} = 1$, pentru $i = j$ și $\delta_{ij} = 0$, pentru $i \neq j$.

Postulatul 2. Fiecărei mărimi fizice M i se asociază în mecanica cuantică ondulatorie un operator **M** liniar și hermitic (autoadjuct).

Prin operator se înțelege o operație matematică care se efectuează asupra unei funcții conducând la o altă funcție; proprietatea unui operator **M** de a fi liniar definește modul de aplicarea a operatorului asupra unei sume de funcții, precum și asupra unui produs dintre o constantă și o funcție. Această proprietate este dată de relația:

$$\mathbf{M} \sum_i c_i \Psi_i(q) = \sum_i c_i \mathbf{M} \Psi_i(q) \qquad (I..7)$$

unde c_i sunt constante.

Un operator este hermitic dacă este îndeplinită relația:

$$\int \Psi^*(q) \mathbf{M} \Phi(q) d(q) = \int \Phi(q) \mathbf{M}^* \Psi^*(q) d(q) \qquad (I.8)$$

în care membrul drept este autoadjunctul membrului stâng. Relația (I.8) face ca numai acei operatori care o îndeplinesc, sa poată fi asociați unor mărimi fizice reale.

Această condiție impusă operatorilor momentan pare mai puțin clară. Pentru a înțelege semnificația relației (I.8) trebuie arătat ca exista cazuri în care aplicarea operatorului asupra unei funcții are ca rezultat reproducerea funcției până la o constanta:

$$\mathbf{M}\ \Psi_i(q) = m_i \Psi_i(q) \qquad (I.9)$$

Ecuația (I.9) este o ecuație de funcții (vectori) și valori proprii. Dacă aceasta ecuație este îndeplinită se spune că $\Psi_i(q)$ sunt funcții (vectori) proprii, iar m_i valorile proprii operatorului **M**. Totalitatea valorilor proprii ale unui operator alcătuiesc un spectru a operatorului ce poate fi continuu sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

discontinuu. În mecanica ondulatorie spectrele operatorilor hermitici sunt discontinui.

Folosind ecuația (I.9) integrala din membrul stâng al relației (I.9) devine:

$$\int \Psi_i^*(q)\mathbf{M}\Psi_i(q)d(q) = \int \Psi_i^*(q)m_i\Psi_i(q)d(q) = m_i \int \Psi_i^*(q)\Psi_i(q)d(q) \qquad (I.10)$$

și cum funcția proprie $\Psi_i(q)$ este normată se obține:

$$\int \Psi_i^*(q)\mathbf{M}\Psi_i(q)d(q) = m_i \qquad (I.11)$$

Deoarece complex conjugata ecuației (I.9) este:

$$\mathbf{M}^*\Psi_i^*(q) = m_i^*\Psi_i^*(q) \qquad (I.12)$$

folosind un raționament similar, integrala din membrul drept al relației (I.9) devine egala cu:

$$\int \Phi(q)\mathbf{M}^*\Psi^*(q)d(q) = m_i^* \qquad (I.13)$$

Cum cele două integrale sunt egale, M fiind hermitic, rezultă ca $m_i = m_i^*$. Deoarece un număr poate fi egal cu complexul său conjugat numai daca numărul este real, rezulta ca **operatorii hermitici vor avea întotdeauna numai valori proprii reale.**

Operatorii mecanicii cuantice, introduşi prin postulat sunt:

- operatorii asociați coordonatelor carteziene **x, y, z** și timpului **t** constau în înmulțirea funcției cu coordonata, respectiv cu timpul:

$$\mathbf{x}\varphi = x \cdot \varphi \quad \mathbf{y}\varphi = y \cdot \varphi \quad \mathbf{z}\varphi = z \cdot \varphi \; ; \qquad \mathbf{t}\varphi = t \cdot \varphi \; ; \qquad (I.14)$$

- operatorii asociați componentelor impulsului $\mathbf{p_x}$, $\mathbf{p_y}$, $\mathbf{p_z}$ sunt definiți prin:

$$\mathbf{p}_x\varphi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\varphi \qquad \mathbf{p}_y\varphi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}\varphi \qquad \mathbf{p}_z\varphi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}\varphi \qquad (I.15)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- operatorii asociați oricărei alte mărimi fizice se obțin prin înlocuirea în expresia clasica a mărimii respective a operatorilor coordonatelor, timpului şi impulsului.
  Astfel operatorul energiei totale numit **hamiltonian**, notat cu **H**, se obține înlocuind operatorii asociați coordonatelor şi impulsului în expresia energie totale a sistemului respectiv, data de suma energiei cinetice şi potențiale.

Postulatul 3. Dacă **M** este operatorul asociat mărimii dinamice M atunci este satisfăcută ecuația de funcții şi valori proprii:

$$\mathbf{M}\ \Psi_i(q) = m_i \Psi_i(q)$$

funcția proprie $\Psi_i(q)$ va fi **funcție de stare a sistemului**, iar valoarea proprie m_i va fi **valoarea constantă pe care mărimea M** o are în această stare.

Conform acestui postulat dacă $\Psi_i(q)$ este funcție proprie operatorului hamiltonian **H** asociat energiei sistemului este valabila ecuația:

$$\mathbf{H}\ \Psi_i(q) = E_i \Psi_i(q) \qquad (I.16)$$

numită ecuația staționară a lui Schrödinger; această ecuație este o ecuație diferențială de gradul doi prin a cărei rezolvare se pot obține funcțiile de stare $\Psi_i(q)$ ale sistemului, precum şi valorile energiilor E_i corespunzătoare aceste stări.

Dacă se cunosc funcțiile de stare şi aceste funcții de stare sunt funcții proprii mai multor operatori, atunci valorile mărimilor respective în stările respective vor fi date de relația:

$$m_i = \int \Psi_i^*(q) \mathbf{M} \Psi_i(q) d(q) \qquad (I.17)$$

relație ce se obține din ecuația (I.9) căreia postulatul 3 îi da o semnificație fizică , prin înmulțirea ecuației la stânga şi la dreapta cu Ψ_i^*, respectiv cu elementul de volum d(q), urmată apoi de integrare:

$$\Psi_i^* \cdot | \qquad \mathbf{M}\ \Psi_i(q) = m_i \Psi_i(q) \qquad | \cdot d(q)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Postulatul 4. Funcțiile de stare dependente de timp $\Psi(q,t)$ satisfac ecuația generalizată la lui Schrödinger:

$$\mathbf{H}\Psi(q,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q,t) \qquad (I.18)$$

Aceasta ecuație este respectată de sistemele cuantice a căror evoluție depinde de timp.

Postulatul 5. Dacă **M** este operatorul asociat mărimii fizice M , iar Ψ_i, $i = 1,2,....n$ sunt funcțiile proprii acestui operator cu valorile proprii m_i corespunzătoare, atunci şi o combinație liniară a acestor funcții proprii:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \qquad (I.19)$$

va fi funcție de stare a sistemului. Probabilitatea ca în această stare valoarea mărimii M să fie m_i este dată de produsul $c_i^* c_i$

O consecința a acestui postulat este aceea ca integrala de tip (I.17) capătă semnificația de valoare medie a mărimii M:

$$\overline{m} = \int \Phi^*(q)\mathbf{M}\Phi(q)d(q) \qquad (I.20)$$

I.1.1 Aplicații

1. Să se normeze funcția de stare a atomului de hidrogen în stare fundamentală, funcția nenormată fiind $\Psi_{1s} = e^{-\frac{r}{r_0}}$.

Rezolvare:

Funcția de stare normată este $\Phi(q) = N \cdot e^{-\frac{r}{r_0}}$.
Această funcție trebuie să respecte relația (I.4).
Se scrie elementul de volum d(q) în coordonate sferice: $d(q) = r^2 \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot dr$,
iar relația (I.4) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$N^2 \cdot \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{r_0}} dr \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \Rightarrow 4\pi N^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{r_0}} dr = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}}$$

(pentru rezolvarea integralei în r se foloseşte: $\int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$, $n > -1, a > 0$)

Rezultă: $\Phi(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{r_0}}$

2. Sa se definească hamiltonianul unei particule de masa m care se mişcă într-un câmp având energia potenţială V(x,z,y)

Rezolvare:

Funcţia Hamilton clasica este: $H = T + V \Rightarrow$ operatorul hamiltonian va fi $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$

- Energia cinetica T a particulei se scrie în funcţie de componentele impulsului:

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

iar operatorul corespunzător se obţine prin înlocuirea componentelor impulsului cu operatorii corespunzători:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right] = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right]$$

$$\mathbf{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \boldsymbol{\Delta},$$

unde $\boldsymbol{\Delta}$ reprezintă *laplasianul* definit ca: $\boldsymbol{\Delta} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right]$

- Energia potenţiala V(x,y,z) depinzând doar de coordonatele carteziene operatorul **V** va consta în înmulţirea cu expresia respectivă;
- Hamiltonianul asociat particulei **H** va fi:

$$\mathbf{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \cdot \boldsymbol{\Delta} + V(x, y, z)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Să se definească hamiltonianul unei molecule poliatomice cu n electroni şi N nuclee.

Rezolvare:

- Hamiltonianul va conține termenii de energie cinetică şi energie potențială a celor n electroni şi N nuclee:

- Energia cinetică a nucleelor: $-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{A}^{N}\frac{1}{M_A}\cdot\Delta_A$
- Energia cinetică a electronilor: $-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{\mu}^{n}\Delta_\mu$
- Energia de atracție electron-nucleu: $-\sum_{\mu}^{n}\sum_{A}^{N}\frac{Z_A e^2}{r_{\mu A}}$
- Energia potențiala de repulsie a electronilor: $\sum_{\mu}^{n}\sum_{\nu<\mu}^{n}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$
- Energia potențială de repulsie a nucleelor: $\sum_{A}^{N}\sum_{B<A}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{A}^{N}\frac{1}{M_A}\cdot\Delta_A - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{\mu}^{n}\Delta_\mu - \sum_{\mu}^{n}\sum_{A}^{N}\frac{Z_A e^2}{r_{\mu A}} + \sum_{\mu}^{n}\sum_{\nu}^{n}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{A}^{N}\sum_{B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$$

4. Sa se scrie ecuația lui Schrödinger pentru un sistem polielectronic.

Rezolvare:

În ecuația (I.16) se introduce expresia hamiltonianului obținut în aplicația 3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.2 **Teoria orbitalelor moleculare**

Încă de la apariție, în 1930, teoria orbitalelor moleculare s-a dovedit a fi un instrument important în interpretarea proprietăților fizice şi chimice ale moleculelor. Aceasta teorie considera moleculele ca fiind entități noi; spre deosebire de teoria mai veche a legăturii de valența (Valence Bond) în teoria orbitalelor moleculare atomii care formează molecula îşi pierd individualitatea, interpătrunderea orbitalelor atomice conducând la formarea unor orbitale moleculare proprii moleculelor.

I.2.1 Aproximarea funcției de stare

Orbitalele moleculare sunt soluții ale ecuației lui Schrödinger (I.16). Rezolvarea exactă a acestei ecuații nu poate fi făcută decât în cazurile sistemelor monoelectronice , deci în cazul atomilor hidrogenoizi şi a moleculei ionice de hidrogen.

Existența termenului de repulsie electronică în expresia hamiltonianului unei molecule polielectronice (vezi aplicația 3) face imposibilă scrierea operatorului **H** ca o sumă de operatori monoelectronici şi separarea ecuației (I.16) în n ecuații monoelectronice rezolvabile exact. În consecință rezolvarea ecuației se va face prin căutarea unor soluții aproximative.

Se pune problema de ce forma vor fi aceste soluții aproximative; una din aproximațiile folosite este aceea cunoscută sub numele de **aproximația orbitală** sau **modelul particulelor independente** şi implică scrierea funcției de starea a
sistemului $\Psi(q)$ ca un produs de funcții monoelectronice $\varphi_i(\mu)$ $(i, \mu = 1,...n)$ soluții ale unui hamiltonian monoelectronic efectiv care include, într-o formă neexplicită, întreaga energie potențială a electronului μ în interacție cu nucleul şi cei n-1 electroni:

$$\Psi(q) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\ldots\varphi_n(n) \qquad (I.22)$$

Acest produs, denumit şi produs Hartree, nu poate fi forma adecvată a funcției de stare deoarece ține seama numai de semnificația de densitate de probabilitate a modulului funcției asociat unor particule independente, dar nu ține cont de :

- existența spinului electronului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- caracterul indiscernabil al electronilor care conduce la degenerarea de permutare
- caracterul antisimetric al funcției (să schimbe semnul la permutarea a doi electroni) cerut de principiul lui Pauli (în formularea cuanto-mecanică) pentru ansambluri de fermioni (particule cu spinul semiîntreg)

Introducerea acestor trei cerințe se face prin asocierea fiecărei orbitale moleculare $\varphi_i(\mu)$ a unei funcții de spin α sau β (notate generic cu σ), orbitala moleculară fiind înlocuită cu o spin orbitală de tipul $\phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \cdot \sigma_i(\mu)$. Cei n electroni vor ocupa n spin orbitale obținute din n/2 orbitale moleculare. Antisimetria se realizează prin scrierea funcției sub forma unui determinant, numit determinant Slater, ale cărui elemente sunt cele n spin orbitale asociate celor n electroni, deci sub forma unei combinații liniare de produse de spin orbitale:

$$\Psi = N \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \varphi_1(n)\alpha(n) & \varphi_1(n)\beta(n) & \varphi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \qquad \text{(I.23)}$$

Funcția (I.23) corespunde unei configurații de strat închis, fiecare din cele n/2 orbitale moleculare fiind dublu ocupate. Factorul N reprezintă constanta de normare.

Pentru determinantul Slater corespunzător funcției totale Ψ numărul asociat electronului reprezintă indicele de linie, iar numărul spin orbitalului indicele de coloană.

Funcția Ψ va fi antisimetrică deoarece, după cum se ştie, permutarea a două linii, corespunzătoare permutării a doi electroni, schimbă semnul determinantului. Existența a două coloane identice conduce la anularea determinantului, deci din punct de vedere fizic este imposibil ca doi electroni sa ocupe aceeaşi spin orbitală (sa aibă acelaşi spin), ceea ce corespunde unei formulări echivalente a principiului lui Pauli: într-o orbitală moleculară nu pot exista decât doi electroni de spin opus.

În principiu, pentru o configurație dată, funcția de undă a unui sistem polielectronic poate fi scris sub forma unui determinant sau a unei combinații

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de determinanți Slater, atâta timp cât se cunosc orbitalele moleculare spațiale φ_i.

Pentru aproximarea acestor orbitale, în teoria orbitalelor moleculare, a fost introdusa **aproximația LCAO** (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals). Potrivit acestei aproximații orbitala moleculară se poate scrie ca o combinație liniară de orbitale atomice χ_μ, fiecare atom putând participa cu una sau mai multe orbitale atomice (OA), aproximație justificată prin faptul ca orbitalele moleculare provin din OA:

$$\varphi_i = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{i,\mu A} \chi_{\mu A} \qquad \text{(I.24)}$$

în care $\chi_{\mu A}$ este orbitala atomică μ a atomului A.

Relația (I.24) poate fi scrisă într-o formă mai restrânsă:

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^{NO} c_{i\mu} \chi_\mu \qquad \text{(I.25)}$$

unde însumarea se face după orbitalele tuturor atomilor ($\mu = 1,2 \ldots NO$).

În final problema constă în a găsi coeficienții $c_{i,\mu A}$ ($c_{i\mu}$) care sa conducă la o soluție cât mai apropiată de soluția reală. Pentru aceasta se aplica metoda variationala care are la bază principiul de minimizare a energiei prin găsirea unei soluții adecvate.

Diferitele metode apărute în cadrul teoriei orbitalelor moleculare, apelează într-un fel sau altul, în funcție de gradul de sofisticare al metodei, odată cu creşterea acurateții cu care se determină soluțiile, la metoda variațională.

I.2.2 Metoda variațională

Metoda variațională are la bază inegalitatea :

$$I = \int \varphi_i^* (\mathbf{H} - E) \varphi_i \, dq > 0 \qquad \text{(I.26)}$$

în care φ_i reprezintă o funcție de încercare, iar E este o valoare proprie operatoru-lui H si corespunde energiei sistemului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă funcția φ_i ar fi funcție proprie operatorului **H,** atunci, conform ecuației (I.16), integrala $\boldsymbol{I}$ ar fi egala cu 0 şi inegalitatea (I.26) ar deveni egalitate. În consecință, va trebui găsită acea funcție φ_i care să minimizeze integrala $\boldsymbol{I}$. Funcția de încercare se scrie ca o combinație liniară de funcții cunoscute liniar independente de tipul celei date de relația (I.25) şi va fi o funcție de parametrii $c_{i\mu}$ ($\mu = 1,2 \ldots NO$); integrala $\boldsymbol{I}$ devine:

$$\boldsymbol{I} = \int \sum_{\mu}^{NO} c_{i\mu}^{*} \chi_{\mu}^{*} (\mathbf{H} - E) \sum_{\nu}^{NO} c_{i\nu} \chi_{\nu} \, dq \qquad (I.27)$$

Relația (I.27) se poate scrie:

$$\boldsymbol{I} = \sum_{\mu}^{NO} \sum_{\nu}^{NO} c_{i\mu}^{*} c_{i\nu} \left[\int \chi_{\mu}^{*} \mathbf{H} \chi_{\nu} \, dq - E \int \chi_{\mu}^{*} \chi_{\nu} \, dq \right] \qquad (I.28)$$

Cu următoarele notații:

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^{*} \mathbf{H} \chi_{\nu} \, dq \qquad S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^{*} \chi_{\nu} \, dq$$

ecuația (I.28) devine:

$$\boldsymbol{I} = \sum_{\mu}^{NO} \sum_{\nu}^{NO} c_{i\mu}^{*} c_{i\nu} \left[H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E \right] \qquad (I.29)$$

unde $H_{\mu\nu}$ reprezintă elementele de matrice ale operatorului **H**, iar $S_{\mu\nu}$ reprezintă fie condiția de normare când $\mu = \nu$, fie integrala de acoperire pentru $\mu \neq \nu$.

Se pune apoi condiția ca integrala $\boldsymbol{I}$ să ia o valoare minimă în raport cu parametrii $c_{i\mu}^{*}$:

$$\frac{\partial \boldsymbol{I}}{\partial c_{i\mu}^{*}} = 0 \qquad \text{pentru} \quad \mu = 1,2 \ldots NO \qquad (I.30)$$

Se obține în acest fel un sistem de NO ecuații liniar omogene cu NO necunoscute ($c_{i\mu}$):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sum_{\nu}^{NO} c_{i\nu}\left[H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E\right] = 0 \qquad \mu,\nu = 1,2\ldots NO \qquad (I.31)$$

Pentru ca sistemul (I.31) să admită şi alte soluţii în afara celei banale ($c_{i\nu} = 0$) trebuie ca determinantul sau secular să fie egal cu zero:

$$\left|H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E\right| = 0 \qquad (I.32)$$

Ecuaţia (I.32) este de gradul NO în E. Prin rezolvarea acestei ecuaţii se obţin cele NO rădăcini: $E_1, E_2, \ldots E_{NO}$. Cea mai mică dintre ele reprezintă valoarea aproximativă a energiei reale a sistemului.

Cunoscând rădăcinile ecuaţiei seculare se pot determina rădăcinile sistemului de ecuaţii (I.31); acesta este compatibil dar nedeterminat. Coeficienţii $c_{i\nu}$ se obţin în raport cu unul dintre ei. Prin adăugarea condiţiei de normare aceştia sunt determinaţi şi în acest fel se obţin NO seturi de coeficienţi $c_{i\nu}$ ($i = 1.2,\ldots NO$) care vor defini NO funcţii de stare de forma (I.25).

$$\begin{aligned} E_1 \quad &\Rightarrow \quad \varphi_1 = \sum_{\nu}^{NO} c_{1\nu}\chi_\nu \\ E_2 \quad &\Rightarrow \quad \varphi_2 = \sum_{\nu}^{NO} c_{2\nu}\chi_\nu \\ &\ldots \\ E_{NO} \quad &\Rightarrow \quad \varphi_{NO} = \sum_{\nu}^{NO} c_{NO\nu}\chi_\nu \end{aligned} \qquad (I.33)$$

I.2.3 Metode de calcul OM

În cadrul teoriei orbitalelor moleculare au apărut o serie de metode de calcul care se deosebesc prin:

- setul de orbitale atomice folosite, corespunzătoare fiecărui atom:
  - set restrâns: OA de tip π;
  - set de valenţă: OA corespunzătoare stratului de valenţă (ex: 2s 2p);
  - set minimal: set de valenţă plus OA interioare;
  - set extins: set minimal plus straturi exterioare;
- tipul OA folosite:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Hartree-Fock
- Slater
- Combinații de OA de tip gaussian

- forma hamiltonianului:
- numărul și tipul integralelor neglijate din expresia elementelor de matrice ale hamiltonianului: exceptând metodele *ab initio* care calculează toate integralele, celelalte se bazează pe neglijarea totala sau parțială a acoperirii diferențiale (ZDO: $\chi_\mu \chi_\nu = 0$)
- gradul de folosire a unor date experimentale în evaluare integralelor ce intervin în calcul:
  - metode empirice care egalează integralele cu parametrii empirici având în vedere semnificația fizica a acestora:
    - ✓ Hückel
    - ✓ tehnica ω
    - ✓ Wheland
    - ✓ Del Re
  - metode semiempirice care calculează anumite integrale, iar pe altele le egalează cu parametrii empirici:
    - ✓ SCF-PPP
    - ✓ Hückel generalizată (Extended Hückel)
    - ✓ CNDO, INDO, MINDO, MNDO, ZINDO, PM3,AM1
    - ✓ pachetele de programe MOPAC, AMPAC și AMSOL
  - metode care calculează toate integralele, așa numitele metode *ab initio*:
    - ✓ pachetul de programe Gaussian
    - ✓ pachetul de programe GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3 Metoda HÜCKEL

I.3.1 Aproximațiile metodei

Metoda Hückel (1931) face parte din metodele empirice de calcul şi reprezintă varianta cea mai simplificată de calcul a structurii electronice şi a proprietăților moleculare în cadrul teoriei orbitalelor moleculare. Aceasta metodă se aplica numai sistemelor de electroni π delocalizați folosind un set restrâns de orbitale atomice.

Metoda face apel la următoarele aproximații şi simplificări:

1. Aproximația separabilității σ-π. Se consideră ca sistemul de electroni σ al moleculei formează un schelet rigid care nu interacționează cu electronii π, acestia din urmă determinând în mare masură proprietățile chimice ale moleculelor, fapt constatat de altfel şi experimental.

Aceasta separabilitate permite scrierea funcției de undă totale ca un produs a doua funcții, una asociată sistemului de electroni σ (Φ_σ). iar cealaltă sistemului de electroni π (Φ_π):

$$\Psi = \Phi_\sigma \cdot \Phi_\pi \qquad (I.34)$$

Metoda Hückel se ocupă doar de funcția Φ_π care poate scrisă sub forma unui determinant Slater (I.22) dacă se cunosc orbitalele moleculare φ_i .

2. Aproximația LCAO: orbitalele moleculare φ_i sunt scrise sub forma unei combinații liniare de orbitale atomice folosind un set restrâns de OA χ_μ .

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^{NO} c_{i\mu} \chi_\mu \qquad (I.35)$$

Fiecare atom participa cu o orbitala de tip p_z perpendiculară pe planul legăturilor σ. Elementele din perioada a doua (C,N,O,F) participă cu orbitalele $2p_z$, iar cele din perioada a treia (S,Cl) cu orbitalele $3p_z$. În felul acesta numărul orbitalelor atomice (NO) va fi egal cu numărul atomilor.

3. Metoda nu consideră în mod explicit repulsia între electroni, folosind în locul hamiltonianului real al sistemului **H** un hamiltonian **h** format dintr-o sumă de operatori monoelectronici efectivi, care includ, într-o formă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

neexplicită, întreaga energie potențială a electronului μ în interacție cu nucleul şi cei n-1 electroni:

$$\mathbf{h}(1.2.\ldots n) = \sum_{\mu}^{n} \mathbf{h}(\mu) \qquad (I.36)$$

Acest lucru face ca metoda sa devină empirică, elementele de matrice ale acestui operatori fiind egalate cu parametrii empirici corespunzători semnificației lor fizice.

Aplicând metoda variațională pentru determinarea OM φ_i se obține sistemul de ecuații liniar omogene:

$$\sum_{\nu}^{NO} c_{i\nu}\left[\mathbf{h}_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E\right] = 0 \qquad \mu,\nu = 1,2\ldots NO \qquad (I.37)$$

Existența unor soluții diferite de cea banală implică anularea determinantului secular:

$$\left|\mathbf{h}_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E\right| = 0 \qquad (I.38)$$

ecuația (I.38) fiind o ecuație de gradul NO în E.

4. Evaluarea elementelor determinantului (I.38) se bazează pe următoarele
aproximații:

$\mathbf{h}_{\mu\mu} = \int \chi_{\mu}^{*}(\mu)\,\mathbf{h}\,\chi_{\mu}(\mu)\,dv_{\mu}$ reprezintă **integrala coulombiană**

având semnificația energiei pe care electronul μ o are în OA χ_{μ}.

Valoarea acestei integrale depinde de electronegativitatea atomului, deci de sarcina netă purtată de atomul respectiv. Hückel atribuie tuturor atomilor de carbon din molecula aceeaşi valoare a integralei coulombiene pe care o ia ca standard şi egală cu α, o mărime nedefinită care reprezintă energia unui electron din orbitala $2p_z$ a atomului de carbon în câmpul corpului atomic (nucleu plus n-1 electroni)

$\mathbf{h}_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^{*}(\mu)\,\mathbf{h}\,\chi_{\nu}(\mu)\,dv_{\mu}$ reprezintă **integrala de schimb**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care se neglijează pentru atomii nelegați prin legături π și se consideră egală cu parametrul β (nedefinit) considerat standard pentru legătura C-C. De remarcat ca această integrală nu are semnificație în fizica clasică si este o mărime caracteristica fizicii cuantice.

De remarcat ca atât α cât și β sunt valori negative reprezentând energii de stabilizare. În rezumat:

$$\begin{aligned} &\mathbf{h}_{\mu\mu} = \alpha \\ &\mathbf{h}_{\mu\nu} = \beta \quad \chi_\mu, \chi_\nu \in \text{unor atomi legați} \quad \pi \quad \text{(vecini)} \\ &\mathbf{h}_{\mu\nu} = 0 \quad \chi_\mu, \chi_\nu \in \text{unor atomi nelegați} \quad \pi \\ &\alpha, \beta > 0 \end{aligned} \tag{I.39}$$

În cazul în care în moleculă există pe lângă atomii de carbon și alți atomi (heteroatomi), elementele de matrice ale acestora sunt exprimate în termenii integralei coulombiene și de schimb standard α și β ale atomului de carbon:

$$\begin{aligned} &\mathbf{h}_{XX} = \alpha + h_X\beta \\ &\mathbf{h}_{CX} = k_{CX}\beta \qquad \text{pentru atomi legați} \\ &\mathbf{h}_{CX} = 0 \qquad \text{pentru atomi nelegați} \end{aligned} \tag{I.40}$$

În relația (I.40) h_X reprezintă parametrul coulombian al heteroatomului X ți este corelat cu diferența de electronegativitatea dintre heteroatomul X și atomul de carbon: $h_X > 0$ pentru heteroatomii mai electronegativi decât carbonul și $h_X < 0$ pentru cei mai puțin electronegativi. Pentru cazurile în care heteroatomul poate participa prin conjugare cu unul sau doi electroni la sistemul de electroni π al moleculei (exemplu: Ȯ în compușii carbonilici sau Ö în fenoli) $h_{\ddot{X}} > h_{\dot{X}}$.

În ceea ce privește parametrul de rezonanță k_{CX}, acesta depinde de tăria legăturii π ($C{=}X$), lungimea legăturii, precum și de integralele de acoperire.

Valorile parametrilor coulombieni și de rezonanță se aleg în așa fel încât să se obțină valori teoretice în concordanță cu cele experimentale pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diferitele proprietăți moleculare, valori care sunt folosite apoi la compuși de același tip.

În Tabelul (I.1) sunt listate valorile curente a acestor parametrii pentru atomii principalele elementelor organogene și ai legăturile lor.

Tabelul I.1 Principalii parametrii coulombieni și de rezonanță utilizați în metoda Hückel

Atom	h_X	Legătură	k_{CX}
C	0,0	$\equiv C \equiv C \equiv$	1,0
N.	0,5-0,8	C–C	0,9
N:	1,2-1,8	C=C	1,1
N^+	2,0	C=O	1,2-1,5
O.	0,7-1,3	C–O	0,7-0,8
O:	1,2-2,0	C=N-	1,0
O^+	2,5	$C–NH_2$	0,8-1,0
S:	0,8-1,0	C–S-	0,4-0,6
F	1,7-2,5	C–F	0,6-0,8
Cl	1,5-2,0	C–Cl	0,4
S(d)	-1,4	$N–O(NO_2)$	1,2-1,6
C-(S)	0,2	$C–NO_2$	1,1-1,2

5. În privința integralelor $S_{\mu\nu}$ metoda Hückel neglijează integralele de acoperire:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \begin{cases} 1 & \mu = \nu \quad \text{integrala de normare} \\ 0 & \mu \neq \nu \quad \text{integrala de acopereire} \end{cases} \tag{I.41}$$

Aceasta este cea mai drastică aproximație a metodei și a fost făcută în scopul simplificării ecuația (I.38). Aproximația este justificată de faptul ca integralele de acoperire au valori mici ce scad rapid cu distanța, iar efectul ei este contracarat de alegerea unor parametrii α și β corespunzători.

Wheland introduce integrala de acoperire pentru doua orbitale $2p_z$ vecine, ajungând în final la rezultate formal identice cu cele din metoda Hückel. Diferența constă în înlocuirea mărimii β cu o altă mărime ceea ce conduce la o parametrizare diferită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicarea metodei Hückel implică următoarele etape, etape exemplificate folosind molecula de acroleină:

a. numerotarea arbitrară atomilor implicați în conjugare:

$$\begin{matrix} C = C = C = O \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{matrix}$$

b. scrierea determinantului secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & k_{CO}\beta \\ 0 & 0 & k_{CO}\beta & \alpha + h_{\dot{O}} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (I.42)$$

c. se împarte determinantul secular (I.42) cu β şi se face schimbarea de variabilă:

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \qquad \text{deci} \qquad E = \alpha - x \cdot \beta$$

Determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & k_{CO} \\ 0 & 0 & k_{CO} & x + h_{\dot{O}} \end{vmatrix} = 0 \qquad (I..43)$$

Se înlocuieşte $h_{\dot{O}} = 1$ şi $k_{CO} = 1,2$ (valori luate din Tabelul I.1)
Determinantul (I.43) devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1,2 \\ 0 & 0 & 1,2 & x + 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (I.44)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d. Se rezolvă ecuația (I.44), iar rădăcinile x_i conduc la valorile parametrului E de forma $E_i = \alpha - x_i \cdot \beta$:

$$x_1 = -2{,}04; \qquad x_2 = -1{,}00; \qquad x_3 = 0{,}44; \qquad x_4 = 1{,}59;$$

$$E_1 = \alpha + 2{,}04\beta \quad E_2 = \alpha + \beta \quad E_3 = \alpha - 0{,}44\beta \quad E_4 = \alpha - 1{,}59\beta$$

e. Cu fiecare valoare obținută pentru parametrul E se rezolva sistemul de ecuații (I.37), adăugând condiția de normare impusa orbitalei moleculare φ_i; se obțin în acest fel seturile de coeficienți c_{iv} ($i = 1,2,\ldots n$; $v = 1,2\ldots n$) care vor determina OM φ_i :

c_{1v} c_{2v} c_{3v} c_{4v}

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\qquad v = 1,2 \ldots\ldots 4$

φ_1 φ_2 φ_3 φ_4

f. Se alcătuiește diagrama OM așezând energiile orbitalelor moleculare în ordine crescătoare ($\beta<0$) și se completează cu electroni conform principiului lui Pauli:

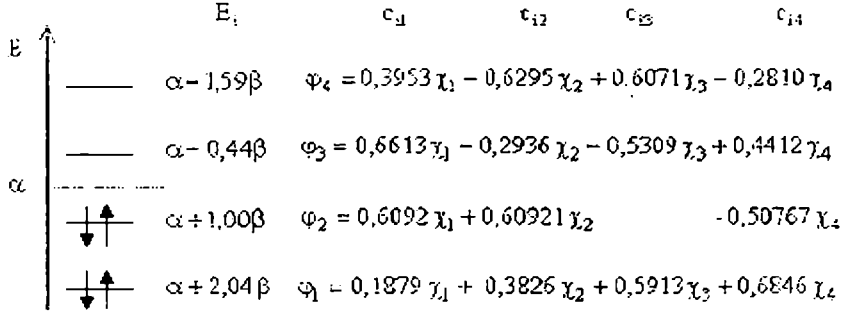


Figura I.1 Diagrama OM pentru acroleină

În urma efectuării unui calcul Hückel asupra unui sistem de electroni π se obțin ca un prim rezultat energiile și forma orbitalelor moleculare φ_i.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3.2 Proprietăți moleculare obținute din valorile energiilor OM

Nivelele energetice obținute în urma efectuării unui calcul Hückel sunt plasate de o parte şi de alta a valorii α. Valoarea α corespunde electronilor $2p_z$ nelegați în atomul de carbon şi daca apar orbitale moleculare cu această valoare, ele reprezintă orbitale de nelegatură NB (**N**on **B**onding). Orbitalele moleculare cu energii inferioare mărimii α sunt orbitale liante, iar cele cu energii superioare antiliante. Ultima orbitală moleculară ocupată se mai numeşte orbitala HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital), iar prima neocupată LEMO (**L**ower **E**mpty **M**olecular **O**rbital)

Odată cunoscute energiile orbitalelor moleculare pot fi calculate următoarele mărimi:

a. Energia electronilor π delocalizați E_π

Se obține prin însumarea energiilor orbitalelor moleculare ocupate:

$$E_\pi = \sum_i^n n_i E_i \qquad n_i = 2,1,0 \tag{I.45}$$

n_i fiind gradul de ocupare al OM φ_i: 2 pentru orbitalele moleculare dublu ocupate, 1 pentru cele semiocupate, şi 0 pentru cele neocupate.

Ținând cont de expresia generală a energiei orbitalelor moleculare ($E_i = \alpha - x_i \cdot \beta$), energia electronilor π va fi de forma:

$$E_\pi = n\alpha - \sum_i n_i x_i \beta \tag{I.46}$$

Valoare E_π va fi cu atât mai mare cu cât sistemul de electroni π este mai mare.

În cazul hidrocarburilor primul termen al expresiei (I.46) reprezintă energia a n electroni care ocupa orbitalele $2p_z$ ale celor n atomi de C; rezultă că cel de al doilea termen $-\sum_i n_i x_i \beta$ reprezintă energia datorată conjugării electronilor π. Notând $-\sum_i n_i x_i$ cu m, o valoare pozitivă, expresia energiei electronilor π devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{\pi} = n\alpha + m\beta \qquad m > 0 \tag{I.47}$$

Cunoaşterea energiei electronilor π delocalizaţi este necesară calculării unei alte mărimi numită energie de delocalizare.

b. *Energia de delocalizare* E_D

Este definită ca diferenţa între energia electronilor π delocalizaţi (E_{π}) şi energia electronilor π dacă aceştia ar fi localizaţi (E_{π}^{L}):

$$E_D = E_{\pi} - E_{\pi}^{L} \tag{I.48}$$

Energia electronilor π localizaţi se calculează prin însumarea energiilor legaturilor π localizate între doi atomi ($E_{C=C}$, $E_{C=X}$, $E_{X=Y}$) şi a energiilor electronilor neparticipanţi localizaţi pe heteroatomi (α_X), sau neînperechiaţi (α pentru carboradicalilor):

$$E_{\pi}^{L} = n_{C=C}E_{C=C} + \sum E_{C=X} + \sum E_{X=Y} + n_p\alpha_X + \nu\alpha \tag{I.49}$$

unde $n_{C=C}, n_p$ şi ν reprezintă numărul dublelor legături C = C, numărul electronilor neparticipanţi şi respectiv numărul electronilor neînperechiaţi.

Energiile $E_{C=C}$, $E_{C=X}$, $E_{X=Y}$ se obţin în urma unui calcul Hückel pe molecule formate din doi atomi (vezi paragraful Aplicaţii)

Energia de delocalizare, aşa cum este definită prin relaţia (I.48), este o mărime negativă, se exprima în unităţi β ($\beta<0$) şi reprezintă un criteriu de stabilitate moleculară: **molecula va fi cu atât mai stabilă cu cât energia de delocalizare va fi mai mare (în unităţi β).** Deoarece energia de delocalizare va depinde de mărimea sistemului de electroni π delocalizaţi, pentru a compara sisteme cu un număr diferit de electroni, se defineşte o energie de delocalizare per electron prin raportarea relaţiei (I.48) la numărul de electroni π din sistemul respectiv.

Având în vedere ca mărimea parametrului β nu este definită ca valoare şi în acelaşi timp depinde de tipul compusului, în cadrul metodei Hückel nu se pot face decât analize relative privind variaţia unor proprietăţi moleculare în cadrul unei serii de compuşi înrudiţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *Energia de ionizare a moleculei* E_{ion}

Reprezintă energia necesară smulgerii unui electron din moleculă, care se presupune că se află în orbitala moleculară HOMO, cu obținerea unui ion molecular și a unui electron liber în repaus (energie zero):

$$E_{ion} = 0 - E_{HOMO} = |E_{HOMO}| \tag{I.50}$$

- *Energia de reducere* E_{red}

Reprezintă energia pusă în joc când molecula primește un electron pe nivelul LEMO:

$$E_{red} = E_{LEMO} \tag{I.51}$$

- *Tranzițiile spectrale* $h\nu_{abs}$

În principiu metoda Hückel permite calculul spectrului de absorbție. Deoarece metoda nu ia în calcul în mod explicit repulsia între electroni, cuanta de energie absorbită va fi egală cu diferența dintre energia celor două nivele între care are loc tranziția electronului. Astfel prima tranziție presupune trecerea unui electron de pe HOMO pe LEMO. Energia absorbită va fi egala cu:

$$h\nu_{abs} = E_{LEMO} - E_{HOMO} \tag{I.52}$$

Având în vedere ca energia unei orbitale este de forma $E_i = \alpha - x_i \cdot \beta$, rezultă:

$$h\nu_{abs} = (\alpha - x_{LEMO}\beta) - (\alpha - x_{HOMO}\beta) = (x_{HOMO} - x_{LEMO})\beta$$

$$h\nu_{abs} = \Delta x \cdot \beta \quad \beta < 0, \ \Delta x < 0 \tag{I.53}$$

Astfel folosind diagrama din Figura I.1 se obține pentru prima tranziție în molecula de acroleină valoarea:

$$h\nu_{abs} = (x_{HOMO} - x_{LEMO})\beta = (-1 - 0.44)\beta = -1.44\beta$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia tranzițiilor spectrale se obține în unități β. Se poate face o apreciere a deplasării maximului de absorbție într-o serie de compuși înrudiți sau, ca urmare a introducerii unor substituenți în molecula. Totodată, prin compararea valorilor teoretice cu cele experimentale se poate calcula valoarea integralei de schimb:

$$\beta = \frac{h\nu_{exp}}{\Delta x} \qquad (I.54)$$

Odată obținută valoarea β, valoarea integralei coulombiene α se poate calcula din valoarea experimentală a energiei de ionizare $E_{ion\,exp}$

$$\alpha = x_{HOMO} - E_{ion\,exp} \qquad (I.55)$$

Valorile parametrilor α şi β astfel obținute nu sunt transferabile decât la compușii din aceeași serie.

I.3.3 Proprietăți moleculare obținute utilizând orbitalele moleculare

Odată cunoscute expresiile orbitalele moleculare sub forma unor combi-nații liniare de orbitale atomice (I.35) se pot calcula o serie mărimi corelabile direct, sau prin intermediul altor mărimi derivate, cu datele experimentale. Dintre acestea deosebit de importante sunt densitatea de sarcină π pe atom şi ordinul de legătură π definite de Coulson prin relațiile (I.56) şi (I.57).

- *densitatea de sarcină π pe atom* μ:

$$q_\mu = \sum_i n_i \cdot c_{i\mu}^2 \qquad n_i = 2,1,0 \qquad (I.56)$$

- *ordinul de legătură π între atomii* μ şi ν:

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot c_{i\mu} \cdot c_{i\nu} \qquad n_i = 2,1,0 \qquad (I.57)$$

unde $c_{i\mu}, c_{i\nu}$ reprezintă coeficienții orbitalelor atomice μ şi ν în orbitala moleculară i, iar n_i numărul de electroni din această orbitală.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Densitatea de sarcină pe atomul μ reprezintă fracția de electroni localizată pe atomul μ ; suma densităților de sarcină va fi egală cu numărul total de electroni π din molecula :

$$\sum_{\mu} q_{\mu} = n \qquad (I.58)$$

Densitatea de sarcină oferă informații privind structura electronică a moleculei, a distribuției electronilor pe atomi şi după cum se va vedea reprezintă un indice de reactivitate al moleculei.

Ordinul de legătură π poate fi corelat cu distanța dintre atomi, cu tăria şi cu gradul de localizare al legăturii π; totodată, ca şi densitatea de sarcină, este folosit ca indice de reactivitate.

Densitățile de sarcină şi ordinele de legătură π calculate pentru molecula de acroleină, luată ca exemplu, sunt date în Figura I.2, q_{μ} fiind trecute în dreptul atomilor, iar $p_{\mu\nu}$ pe legături:

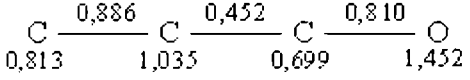


Figura I.2 Diagrama moleculară a acroleinei

Se observă că, datorită conjugării, apare un caracter de dublă legătură şi între atomii 2 şi 3, iar pe atomul de oxigen, mai electronegativ, un surplus de electroni.

- *Sarcina netă pe atom* ζ_{μ}

Se poate defini, în locul densității de sarcină, sarcina netă pe atomul μ dată de diferența între numărul de electroni cu care atomul respectiv participă la conjugare (Z_{μ}) şi densitatea de sarcină:

$$\zeta_{\mu} = Z_{\mu} - q_{\mu} \qquad (I.59)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *Momentul de dipol electric* $\vec{\mu}$

Folosind sarcina netă pe atomi se poate calcula componenta π a momentului de dipol electric $\vec{\mu}_\pi$ prin însumarea vectoriala a componentelor sale carteziene $\vec{\mu}_x^\pi$, $\vec{\mu}_y^\pi$, $\vec{\mu}_z^\pi$:

$$\vec{\mu}_\pi = \vec{\mu}_x^\pi + \vec{\mu}_y^\pi + \vec{\mu}_z^\pi \tag{I.60}$$

în care:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_x^\pi &= -4.8 \cdot \sum_\mu \zeta_\mu X_\mu \\ \vec{\mu}_y^\pi &= -4.8 \cdot \sum_\mu \zeta_\mu Y_\mu \\ \vec{\mu}_z^\pi &= -4.8 \cdot \sum_\mu \zeta_\mu Z_\mu \end{aligned} \tag{I.61}$$

unde X_μ, Y_μ, Z_μ reprezintă coordonatele carteziene ale atomului μ exprimate în Å (1Å = 10^{-8} cm), coeficientul 4,8 provine de la sarcina electronului exprimată în unități electrostatice de sarcină (4,8 10^{-10} u.e.s), iar semnul minus asigură semnul convențional al momentului de dipol; în felul acesta rezultatele se obțin în Debye, unitatea practică în care se exprimă momentul de dipol (1D = 10^{-10} u.e.s · cm).

Daca se face însumarea vectorială a componentei π cu componenta σ, obținută la rândul ei prin însumarea vectorială a momentelor de legătură, se obține momentul de dipol electric al moleculei $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\pi + \vec{\mu}_\sigma \tag{I.62}$$

o mărime accesibilă direct experimental şi care poate să confirme, sau nu, justețea distribuției de sarcină obținută teoretic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3.4 Indici de reactivitate

Prin aplicarea metodelor cuantice se pot obține informații privind nu numai structura electronică, dar și reactivității chimice. Aproximațiile folosite în tratarea reactivității chimice sunt legate de modul de aproximare a stării de tranziție; aceste aproximații au condus în principal la două modele: modelul moleculei izolate și modelul dinamic.

1. Modelul moleculei izolate. Indici statici de reactivitate

Modelul moleculei izolate consideră că starea de tranziție este atinsă foarte rapid și este apropriată, similară ca structură de cea a moleculei substrat; modelul este adecvat moleculelor foarte reactive, cu energie de activare mică, când starea de tranziție se atinge foarte rapid. Modelul face abstracție de reactant și conduce la o serie de *indici statici de reactivitate* ce pot fi evaluați folosind numai orbitalele moleculare și energiile proprii substratului.

- *Densitatea de sarcină* q_μ *și sarcina neta* ζ_μ, definite de relațiile (I.56), respectiv (I.59). Pozițiile cele mai reactive în substituția electrofilă (SE)sunt cele cu densitatea de sarcină maximă, respectiv cu sarcină netă negativă, maximă în valoare absolută. În cazul substituției nucleofile (SN) pozițiile cele mai reactive vor fi cele cu densitatea de sarcină minimă, respectiv cu sarcină netă pozitivă maximă.

$$\begin{aligned} &\text{SE} \quad \Rightarrow \quad q_{\mu\,max}\,; \qquad \zeta_\mu < 0 \qquad |\zeta_\mu|_{max} \\ &\text{SN} \quad \Rightarrow \quad q_{\mu\,min}\,; \qquad \zeta_\mu > 0 \qquad \zeta_{\mu\,max} \end{aligned} \tag{I.63}$$

- *Ordinul de legătură* π $p_{\mu\nu}$ definit de relația (I.57), poate fi folosit ca indice static de reactivitate în reacțiile de adiție: reacțiile de adiție vor avea loc mai ușor cu cât legătura π este mai localizată deci cu cât valoarea $p_{\mu\nu}$ este mai mare.
- *Indicele de valență liberă* F_μ se definește ca:

$$F_\mu = N_{max} - \sum_\nu p_{\mu\nu} \tag{I.64}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi reflectă capacitatea atomului μ de a forma noi legaturi. În relația (I.64) N_{max} reprezintă suma maximă a ordinelor de legătură π pe care un atom o poate forma; pentru atomul de carbon $N_{max} = \sqrt{3}$ şi este o valoare teoretică obținută în urma unui calcul de tip Hückel pe molecula ipotetică de trimetilenmetam, moleculă în care atomul de carbon ar fi implicat în maximum de legături π posibile.

Indicele de valență liberă s-a dovedit un indice care, pentru prima dată, a putut explica, pe o bază teoretică viabilă, adiția 1-4 în sistemele conjugate (polimerizări, adiția Diels Alder dienă-filodienă, etc.): adiția are loc la atomii μ şi ν pentru care suma $(F_\mu + F_\nu)$ este maximă. De asemenea acest indice poate fi folosit şi în reacția de substituție radicala, substituția având loc la atomul cu F_μ maxim.

$$\text{Adiția 1-4} \Rightarrow (F_\mu + F_\nu)_{max}$$
$$\text{SR} \Rightarrow F_{\mu_{max}} \qquad \text{(I.65)}$$

- *Autopolarizabilitatea* $\pi_{\mu\mu}$, un indice obținut prin aplicarea teoriei perturbației, considerând ca reactantul induce o perturbație la apropierea de substrat. Acest indice este definit de relația:

$$\pi_{\mu\mu} = 4 \sum_{i=1}^{HOMO} \sum_{j=LEMO}^{n} \frac{c_{i\mu}^2 \cdot c_{j\mu}^2}{Ei - Ej} \quad \left(\frac{1}{\beta}\right) \qquad \text{(I.66)}$$

Autopolarizabilitățile se exprimă în unități $\frac{1}{\beta}$ şi sunt folosite ca indici de reactivitate în substituția electrofilă şi nucleofilă, substituția având loc la atomii cu $\pi_{\mu\mu}$ maxime; acest indice de reactivitate nu face distincție între natura reactantului electrofil sau nucleofil.

$$\text{SE, SN} \Rightarrow \pi_{\mu\mu_{max}} \qquad \text{(I.67)}$$

- *Densitatea electronilor de frontieră* $f_\mu^{E,N,R}$, un indice introdus de Fukui în 1952 pentru substituția electrofilă, nucleofilă şi radicalică. Se bazează pe analogia pe care Fukui o face între electronii de frontieră (electroni ce ar ocupa orbitalele moleculare HOMO şi LEMO) şi electronii de valență ai atomilor, privind rolul determinant al acestora pentru proprietățile chimice ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

moleculelor. Deşi mult controversată această ipoteză a condus în foarte multe cazuri la rezultate în concordanță cu datele experimentale.

Densitatea electronilor de frontieră este definită prin relația:

$$f_{\mu}^{E,N,R} = (2-\nu)\cdot c_{HOMO,\mu}^2 - \nu \cdot c_{LEMO,\mu}^2 \qquad \nu = \underset{SE}{0}, \underset{SR}{1}, \underset{SN}{2} \qquad (I.68)$$

Poziţiile cele mai reactive sunt după Fukui cele pentru care densitatea electronilor de frontieră este maximă:

$$\begin{aligned} SE &\Rightarrow f_{\mu max}^{E} \\ SN &\Rightarrow f_{\mu max}^{N} \\ SR &\Rightarrow f_{\mu max}^{R} \end{aligned} \qquad (I.69)$$

Pentru a-şi argumenta teoria Fukui introduce un nou indice de reactivitate numit superdelocalizabilitate, dar care este un indice de reactivitate dinamic, luând în considerare, în mod neexplicit şi reactantul.

2. Modelul dinamic. Indici dinamici de reactivitate

Modelul dinamic, care consideră starea de tranziție diferită de cea a reactanților, modificată de reactantul propriu-zis, deşi acesta nu intervine explicit. Modelul dinamic a condus la *indicii dinamici de reactivitate.*

- *Superdelocalizabilitatea* $S_{\mu}^{E,N,R}$ a fost introdusă de Fukui în 1954 ca indice dinamic luând în considerare o hiperconjugare care ar apare între reactant şi substrat. Este definită prin:

$$S_{\mu}^{E,N,R} = \sum_{i=1}^{n} (n_i - \nu)\cdot \frac{c_{i\mu}^2}{x_i} \qquad \nu = \underset{SE}{0}, \underset{SR}{1}, \underset{SN}{2} \qquad (I.70)$$

Poziţiile cele mai reactive sunt cele pentru care superdelocalizabilitatea este maximă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\begin{aligned} SE &\Rightarrow S^{E}_{\mu max} \\ SN &\Rightarrow S^{N}_{\mu max} \\ SR &\Rightarrow S^{R}_{\mu max} \end{aligned} \qquad (I.71)$$

- *Energia de localizare* $L^{\neq}_{\mu}$ introdusă de Wheland pentru reacțiile de substituție în seria aromatică și are la bază ipoteza formării unui complex σ în starea de tranziție, în care apare o legătură σ între reactant și atomul de carbon atacat al substratului. Datorită acestei legături carbonul la care va avea loc substituția își schimbă starea de hibridizare de la sp^2 la sp^3 fiind scos din conjugare. Delocalizarea celor (n-ν) electroni, ν fiind funcție de tipul substituției (2 pentru SE, 1 pentru SR și 0 pentru SN), se va face pe restul atomilor ramași în conjugare.

Energia de localizare $L^{\neq}_{\mu}$ este definită de Wheland ca diferența între energia în substrat E_{π} și energia electronilor π ramași în complexul σ, format prin atacarea poziției μ ($E^{\neq}_{\mu}$):

$$L^{\neq}_{\mu} = E_{\pi} - E^{\neq}_{\mu} \qquad (I.72)$$

Ținând cont că cei doi termeni ai diferenței sunt de forma (I.57), energia de localizare se poate scrie:

$$L^{\neq}_{\mu} = (n\alpha + m\beta) - [(n-\nu) + m^{\neq}\beta] = \nu\alpha + (m - m^{\neq})\beta \qquad (I.73)$$

$$\nu = \underset{SE}{2}, \underset{SR}{1}, \underset{SN}{0}$$

Deoarece numai ultimul termen este cel ce va diferenția pozițiile între ele, în locul relației (I.73) se poate folosi pentru energia de localizare relația:

$$L^{\neq}_{\mu} = (m - m^{\neq}) \cdot \beta \qquad (I.74)$$

Energia de localizare se exprimă în unități β și cum este direct proporțională în valoare absolută cu energia de activare a reacției, poziția cea mai reactivă va fi cea cu cea mai mică energie de localizare.

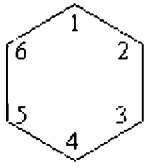
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3.5 Aplicații

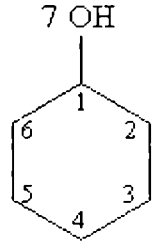
1. Să se scrie determinanții Hückel pentru: a. benzen; b. fenol; c. nitrobenzen.

Rezolvare:

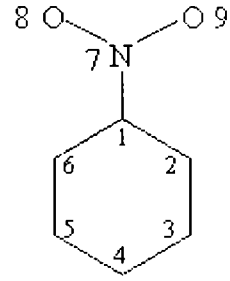
- Se numerotează atomii:



a.



b.



c.

- Se scriu determinanții Hückel folosind parametrii coulombieni și de schimb adecvați pentru grupările -OH și $-NO_2$ luați din Tabelul I.1:

$-OH \Rightarrow h_{\ddot{O}} = 1,3;\ k_{CO} = 0,8$

$-NO_2 \Rightarrow h_{\ddot{N}} = 1,8;\ h_{\dot{O}} = 1,0;\ k_{CN} = 1,1;\ k_{NO} = 1,2$

a.
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0;$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b.
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0{,}8 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ \cdots & & & & & & \\ 0{,}8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x+1{,}3 \end{vmatrix} = 0$$

c.
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1.1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & & & & & & & & \\ 1{,}1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x+1{,}8 & 1{,}2 & 1{,}2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1{,}2 & x+1{,}0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1{,}2 & 0 & x+1{,}0 \end{vmatrix} = 0$$

Obs. : dacă se păstrează numerotarea ciclului aromatic determinanții b. şi c. se obțin adăugând determinantului benzenului o linie şi o coloană, respectiv trei linii şi trei coloane corespunzătoare atomilor substituenților.

2. Să se determine energia de delocalizare a acroleinei.

Rezolvare:

- Energia de delocalizare este dată de relația (I.47): $E_D = E_\pi - E_\pi^L$
- Energia electronilor π se calculează cu relația (I.45) făcând apel la rezultatele obținute prin aplicarea metodei Hückel pentru acroleină (vezi I.3.1), rezultate trecute în diagrama orbitalelor moleculare din Figura I.1:

$$E_\pi = 2\cdot(\alpha + 2.0365\beta) + 2\cdot(\alpha+\beta) = 4\alpha + 6.0729\beta$$

- Energia electronilor π localizați E_π^L se obține prin particularizarea relației (I.49):

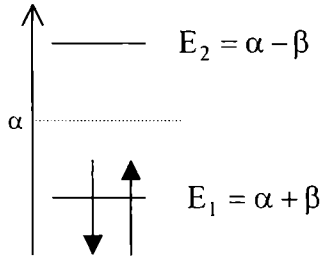
$$E_\pi^L = E_{C=C} + E_{C=O}$$

Este necesară deci cunoaşterea energiilor legăturilor π C=C şi C=O, energii ce se pot obține prin efectuarea unui calcul Hückel pentru molecula de etenă şi aldehidă formică.

Pentru etenă: $\underset{1}{C} = \underset{2}{C}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Deteminantul Hückel este: $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$ cu soluțiile $x_{1,2} = \pm 1$;
- Energiile OM sunt $E_1 = \alpha + \beta$ și $E_2 = \alpha - \beta$
- Diagrama OM:



$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2 \cdot (\alpha + \beta)$$

- Energia electronilor π în molecula de etenă și deci energia unei legături π localizate C=C este:

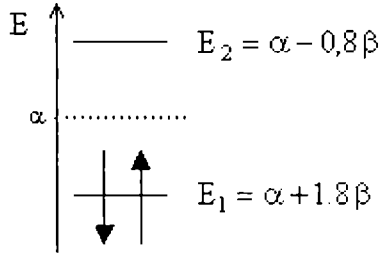
$$\mathbf{E_{C=C} = 2 \cdot (\alpha + \beta)}$$

Pentru aldehida formică: $H_2 \underset{1}{C} = \underset{2}{O}$ $h_O = 1$; $k_{CO} = 1{,}2$;

- Deteminantul Hückel este: $\begin{vmatrix} x & 1{,}2 \\ 1{,}2 & x+1 \end{vmatrix} = 0$ cu soluțiile;

$x_1 = -1{,}8$; $x_2 = 0{,}8$;

- Energiile OM sunt $E_1 = \alpha + 1{,}8\beta$ și $E_2 = \alpha - 0{,}8\beta$
- Diagrama OM:



$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2 \cdot (\alpha + 1{,}8\beta)$$

- Energia electronilor π în molecula de aldehidă formică și deci energia unei legături π localizate C=O este:

$$\mathbf{E_{C=O} = 2 \cdot (\alpha + 1{,}8\beta)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia electronilor π localizați E_{π}^{L} în acroleină:

$$E_{\pi}^{L} = 2\cdot(\alpha+\beta)+2\cdot(\alpha+1{,}8\beta) = 4\alpha+5{,}6\beta\,.$$

iar energia de delocalizare va fi:

$$E_D = (4\alpha+6.0729\beta)-(4\alpha+5.6\beta) = 0{,}473\beta$$

3. Să se calculeze densitățile de sarcină și sarcinile nete pe atomii fenolului, precum și energiile de localizare la substituția electrofilă în pozițiile orto, meta și para. Să se interpreteze rezultatele obținute.

Rezolvare:

- Se folosește numerotarea și determinantul scris la aplicația 1. Prin rezolvarea acestuia și a sistemului de ecuații din care a provenit. Se poate folosi fie un program de calcul de tip Hückel fie o subrutină de vectori și valori proprii cum ar fi cea a pachetului Mathcad; se obțin următoarele energiile și orbitale moleculare:

I	x_i	φ_i						
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7
1	2.1769	0.5116	0.3702	0.2942	0.2703	0.2942	0.3702	0.4667
2	1.5564	0.2126	-0.0999	-0.3681	-0.4730	-0.3681	-0.0999	0.6634
3	1.0000	-0.0000	0.5000	0.5000	-0.0000	-0.5000	-0.5000	0.0000
4	0.6918	0.4123	0.3596	-0.1635	-0.4727	-0.1635	0.3596	-0.5424
5	-1.0000	-0.0000	-0.5000	0.5000	-0.0000	-0.5000	0.5000	0.0000
6	-1.0899	0.5693	-0.2340	-0.3142	0.5765	-0.3142	-0.2341	-0.1906
7	-2.0351	-0.4458	0.4109	-0.3904	0.3836	-0.3904	0.4109	0.1069

- Fenolul are primele 4 OM dublu ocupate pentru care n_i este 2, celelalte fiind neocupate n_i este 0;
- Se calculează densitățile de sarcină π și sarcinile nete folosind relațiile (I.56) și (I.59). Se obține:

Atom	q_μ	ζ_μ
C_1	0.9541	+0.0459
C_2,C_6	1.0527	–0.0527
C_3,C_5	0.9976	+0.0023
C_4	1.0407	–0.0407
O	1.9045	+0.0955

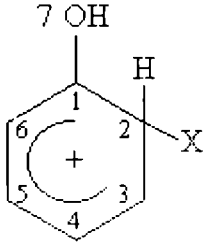
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

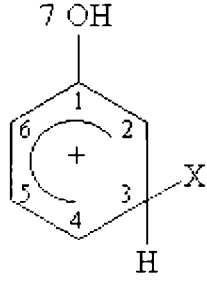
Obs.: Se constată densități de sarcină supraunitare și sarcini nete negative în pozițiile 2, 6 și 4, ceea ce explică atacul electrofil în pozițiile orto și para.

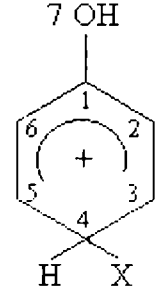
- Pentru calculul energiei de localizare :
- calculează energia electronilor π:

$$E_\pi = \sum_i n_i E_i = n\alpha + m\beta = 8\alpha + 10.8503\beta$$

- consideră următoarele structuri ale complecșilor σ care se formează în starea de tranziție prin atacul agentului electrofil X^+ în pozițiile orto, meta și para:







Aceste structuri reprezintă sisteme de 6 electroni π delocalizați pe 6 atomi;

- Se scriu determinanții Hückel cu parametrii: $h_o = 1,3 \quad k_{CO} = 0.8$ și se obțin energiile π ale complecșilor $E_\mu^{\neq}$:
-

$$E_o^{\neq} = 6\alpha + 8,5381\beta \qquad E_m^{\neq} = 6\alpha + 8,3086\beta \qquad E_p^{\neq} = 6\alpha + 8,5009\beta$$

- Energiile de localizare se obțin din (I.74): $L_\mu^{\neq} = (m - m^{\neq}) \cdot \beta$

$$L_o^{\neq} = 2,312 \cdot \beta \qquad L_m^{\neq} = 2,542 \cdot \beta \qquad L_p^{\neq} = 2,349 \cdot \beta$$

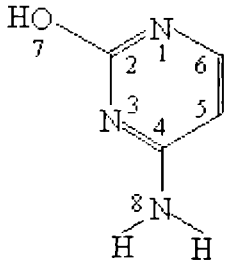
Obs.: Pozițiile oro și para sunt favorizate atacului electrofil față de poziția meta, energiile de localizare respective fiind mai mici.

4. Să se calculeze energia de delocalizare a formelor lactimică și lactamică a citozinei. Să se discute rezultatul.

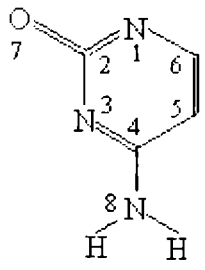
Rezolvare:

- Se scriu structurile celor două forme:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



lactim



lactamă

- Se scriu determinanții Hückel folosind următorii parametrii:

$$h_{\dot{N}} = 0{,}5; \quad h_{\ddot{N}} = 1{,}2; \quad h_{\dot{O}} = 1; \quad h_{\ddot{O}} = 1{,}3;$$
$$k_{C\dot{N}} = 1; \quad k_{C\ddot{N}} = 0{,}8; \quad k_{C\dot{O}} = 1.2; \quad k_{C\ddot{O}} = 0{,}8;$$

- Rezolvând determinanții se obțin în final energiile electronilor π delocalizați:

$$E_{\pi}(\text{lactim}) = 10\alpha + 14{,}8108\beta \qquad E_{\pi}(\text{lactama}) = 10\alpha + 15.3675\,\beta$$

- Energiile electronilor π localizați pentru cele două forme se scrie conform relației (I.49):

$$E_{\pi}^{L}(\text{lactim}) = E_{C=C} + 2 \cdot E_{C=N} + 2 \cdot \alpha_O + 2 \cdot \alpha_N$$
$$E_{\pi}^{L}(\text{lactama}) = E_{C=C} + E_{C=N} + E_{C=O} + 4 \cdot \alpha_N$$

Pentru energiile $E_{C=C}$ și $E_{C=N}$ se folosesc rezultatele obținute în aplicația 2:

$$\mathbf{E_{C=C} = 2 \cdot (\alpha + \beta)};$$
$$\mathbf{E_{C=O} = 2 \cdot (\alpha + 1{,}8\beta)};$$

Pentru calculul $E_{C=N}$ se aplică metoda Hückel metileniminei $H_2\underset{1}{C} = \underset{2}{N}H$ urmând procedura din aplicația 2:

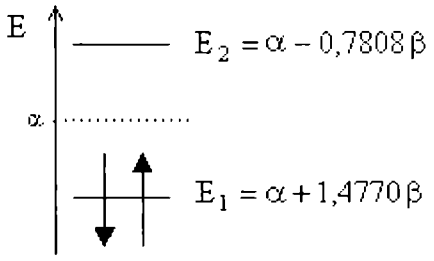
- Parametrii: $h_{\dot{N}} = 0.8; \quad k_{C\dot{N}} = 1;$

- Deteminantul Hückel este: $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 0{,}8 \end{vmatrix} = 0$ cu soluțiile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x_1 = -1{,}4770;\quad x_2 = 0{,}7808;$

- Energiile OM sunt: $E_1 = \alpha + 1{,}4770\beta$ şi $E_2 = \alpha - 0{,}7808\beta$
- Diagrama OM:



$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2 \cdot (\alpha + 1{,}4770\beta)$$

-
-
- Energia electronilor π în molecula de metilenimină şi deci energia unei legături π localizate C=N este:

$$\mathbf{E_{C=N} = 2 \cdot (\alpha + 1{,}4770\beta)}$$

Energiile electronilor π localizați vor fi:

$$\begin{aligned} E_\pi^L(\text{lactim}) &= E_{C=C} + 2 \cdot E_{C=N} + 2 \cdot \alpha_O + 2 \cdot \alpha_N \\ &= (2\alpha + 2\beta) + 2 \cdot (2\alpha + 2{,}95\beta) + 2 \cdot (2\alpha + 1{,}3\beta) + 2 \cdot (2\alpha + 1{,}2\beta) \\ &= 10\alpha + 12.90\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_\pi^L(\text{lactama}) &= E_{C=C} + E_{C=N} + E_{C=O} + 4 \cdot \alpha_N \\ &= (2\alpha + 2\beta) + (2\alpha + 2{,}95\beta) + (2\alpha + 3{,}6\beta) + 4 \cdot (2\alpha + 1{,}2\beta \\ &= 10\alpha + 13{,}35\beta \end{aligned}$$

Cu aceste valori energiile de delocalizare devin:

$$E_D(\text{lactim}) = E_\pi - E_\pi^L = 10\alpha + 14{,}8108\beta - (10\alpha + 12.90\beta) = \mathbf{1{,}81\beta}$$

$$E_D(\text{lactama}) = E_\pi - E_\pi^L = 10\alpha + 15.3675\beta - (10\alpha + 13{,}35\beta) = \mathbf{2{,}02\beta}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

OBS.: Având energia de delocalizare mai mare, forma lactamică este favorizată, echilibrul lactim-lactamă fiind deplasat spre această formă. Acest fapt este valabil pentru toate bazele pirimidinice şi purinice şi în această formă sunt prezente în acizii nucleici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL II

MECANICA MOLECULARĂ

Mecanica moleculară a apărut şi s-a dezvoltat ca o necesitate pentru descrierea structurii şi proprietăţilor moleculare, în primul rând pentru molecule foarte mari, pentru care metodele mecanicii cuantice nu pot fi aplicate datorită, pe de o parte, capacităţii limitate a tehnicii de calcul actuale cât şi timpului de calcul extrem de mare necesar aplicării unor astfel de metode.

Domeniile de aplicabilitate a mecanicii moleculare includ:

- starea fundamentala a moleculelor
- luarea în considerare în mod explicit a efectului de solvent
- molecule conţinând mii de atomi: oligonucleotide, peptide, polizaharide
- compuşi organometalici şi anorganici limitat
- proprietăţi termodinamice şi cinetice *via* dinamica moleculară

Marele avantaj al mecanicii moleculare este viteza mare de calcul, ceea ce permite folosirea ei în tehnici şi proceduri care necesită un număr foarte mare de evaluări ale energiei moleculelor, cum ar fi optimizarea geometriei moleculare, studiul conformaţional, docarea moleculară, dinamica moleculară, etc.

Acurateţea mecanicii moleculare în descrierea proprietăţilor moleculare, depinde de baza de date utilizată în parametrizarea metodei; diferitele variante ale mecanicii moleculare dau, de obicei, rezultate bune pentru o anumită clasa de molecule pentru care metoda a fost parametrizată. Un mare dezavantaj al acestor metode este tocmai necesitatea acestei parametrizari, fără de care calculul nu poate fi efectuat, parametrizare care este mare consumatoare de timp.

II.1 Definirea câmpului de forţă în mecanica moleculară

Mecanica moleculară utilizează ecuaţii ale mecanicii clasice pentru a descrie suprafeţele de energie potenţială şi proprietăţile fizice ale moleculelor.

O moleculă este descrisă ca o colecţie de atomi care interacţionează între ei prin potenţiale descrise de funcţii analitice clasice. Totalitatea acestor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

funcții împreună cu tipurile atomilor și parametrii corespunzători, definesc așa numitul *câmp de forță*.

Cu totul diferit de mecanica cuantică, mecanica moleculară nu tratează electronii în mod explicit ci sunt înglobați în particule asemănătoare atomilor. Atomii sunt priviți ca sfere rigide având raze fixe, obținute fie teoretic, fie experimental și purtând sarcini nete obținute teoretic. Legăturile chimice sunt considerate resorturi; fizica deformării resortului va descrie capacitatea legăturilor chimice de a se întinde, deforma sau torsiona (modificarea unghiului diedru).

Atomii care se află la o distanță mai mare decât două legături sunt considerați nelegați și vor interacționa prin forțe atractive de tip van der Waals, prin legaturi de hidrogen, prin repulsii sterice și prin forțe electrostatice atractive sau repulsive în funcție de sarcinile nete plasate pe atomi. Aceste interacții pot fi calculate fără dificultate atâta timp cât atomii sunt considerați sfere cu raze caracteristice.

O ecuație simplă a mecanicii moleculare se obține prin însumarea diferitelor interacții prezentate în Figura II.1.

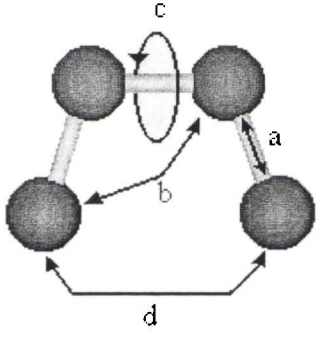


Figura II.1 Principalele tipuri de interacții incluse în câmpul de forță:
a. întinderea legăturii; b. deformarea unghiului de valență
c. torsiunea legăturii; d. interacții între atomii nelegați;

Ecuațiile care redau aceste interacții, împreună cu parametrii necesari descrierii diferitelor tipuri de atomi și legături chimice reprezintă după cum s-a arătat, câmpul de forță.

În cadrul mecanicii moleculare au apărut și s-au dezvoltat câteva tipuri de câmpuri de forță care diferă prin funcțiile matematice folosite în descrierea interacțiilor și prin domeniul molecular de aplicare. Astfel diferite pachete de programe de tip HyperChem, Sibyl, Insight folosesc câmpurile de forță MM+,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

MM2, AMBER, OPLS, CHARMM (sau o implementare a acestuia în HyperChem BIO+). Unele câmpuri de forță includ termeni de energie adiționali care descriu alte tipuri de deformări; altele țin seama de cuplarea dintre deformarea şi întinderea legaturilor adiacente în scopul îmbunătățirii acurateții modelului mecanic.

Scopul mecanicii moleculare este de a calcula energia asociată unei anumite conformații moleculare. Cu toate acestea, energiile calculate de către mecanica moleculară nu au în valoare absolută nici o semnificație fizică intrinsecă.

Numai diferențele de energie între două sau mai multe conformații au semnificație. Energiile calculate pentru un conformer sunt corelate cu entalpiile de formare, deşi acestea nu sunt entalpii întrucât în energia totala calculată nu sunt incluşi termeni care sa țină seama de mişcarea termica moleculară şi nici termeni care să reflecte dependența de temperatură a diferitelor contribuții.

II.1.1 Energia de întindere a legăturii

Ecuația care descrie întinderea legăturii chimice este aproximată cu cea a oscilatorului armonic şi are la bază legea lui Hooke:

$$E_{leg} = \sum_{leg} k_r (r - r_0)^2 \qquad (II.1)$$

unde constanta de forță k_r reflectă rigiditatea legăturii, r_0 este lungimea legăturii la echilibru, iar r distanța între atomi.

Fiecărui tip de legătură (C – C, C – H, C=O, etc.) îi este asociată o pereche de parametrii k_r şi r_0. Fiecare termen al ecuația (II.1) reprezintă energiei de vibrație în jurul poziției de echilibru pentru un tip de legătură şi este ecuația unei parabole.

O mai bună aproximație pentru energia de vibrație o reprezintă funcția Morse:

$$E_{Morse} = D \cdot [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2 \qquad (II.2)$$

D fiind energia de disociere, iar a o constantă egala cu $\sqrt{k_r / D}$

După cum se poate observa din Figura II.2, unde sunt reprezentate cele doua funcții pentru legătura carbonil (pentru câmpul de forță AMBER: r_0 = 1,229 Å, D = 150 Kcal/mol , k_r = 570 Kcal/mol Å^2,) spre deosebire de funcția

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

armonică, funcția Morse poate descrie disocierea legăturii la elongații mari și crește mult mai rapid la distanțe mai mici decât distanța de echilibru. Aceste diferențe devin importante în simulările dinamicii moleculare, când energia termică furnizată moleculei o îndepărtează mult de poziția de echilibru. Pe de altă parte, în jurul poziției de echilibru cele doua funcții sunt asemănătoare și conduc la valori similare privind structurile de echilibru, funcția armonică prezentând avantajul unei viteze mai mari de calcul și a unei parametrizări mai ușoare.

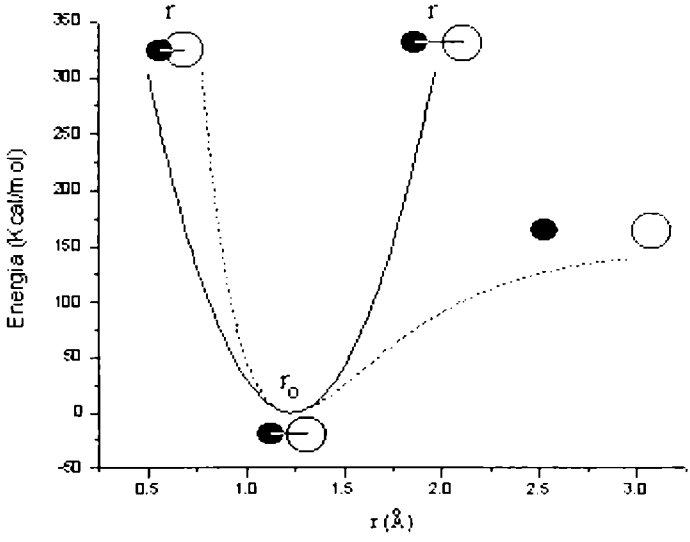


Figura II.2 Funcția armonică (———) și funcția Morse (-----)

II.1.2 Energia de deformare a unghiului de valență

Ecuația energiei necesare deformării unghiului de valență are la bază tot legea Hooke:

$$E_{unghi} = \sum_{unghi} k_\theta (\theta - \theta_o)^2 \qquad (II.3)$$

unde k_θ este constanta de forță asociată deformării unui unghi de valență, iar θ_o este unghiul de echilibru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Termenii ecuația (II.3) evaluează energia asociată vibrației unghiurilor de valență în jurul valorilor de echilibru. În Figura II.2 este prezentată variația energiei datorită deformării unghiului C – C – C în alcani, de la valoarea sa de echilibru de 109,5° (θ_0 = 0,45 mdyn/Å rad^2).

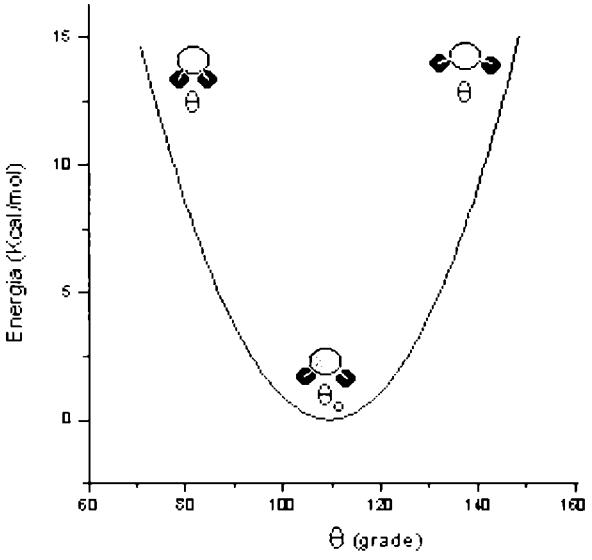


Figura II.3 Variația energiei prin modificarea unghiului de valență C – C – C

II.1.3 Energia de torsiune

Energia de torsiune este energia necesară modificării unghiului diedru 1- 4, ceea ce echivalează cu rotirea în jurul unei legături cu unghiul φ. In mecanica moleculară funcția potențială corespunzătoare este simulată printr-o serie Fourier trunchiată:

$$E_{diedru} = \sum_{diedru} \frac{V_n}{2}[1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)] \qquad (II.4)$$

Fiecare termen al ecuației (II.4) reprezintă o funcție periodică în care V_n sunt constante de forță, n este periodicitatea termenului Fourier, φ unghiul diedru, iar φ_0 unghiul de fază.

Perioada interacției este 360/n; pentru n = 1 și φ_0 = 0, funcția reprezintă situația în care energia este minimă pentru conformația *trans* cu o barieră de V_1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru a trece în conformerul *cis*; un unghi de fază $\varphi_0 = 180$ reprezintă situația opusă cu minimul pentru conformerul *cis* şi maximul pentru *trans*. Prin includerea unor termeni de acest fel pot fi descrise situații oricât de complexe

În Figura II.4 este reprezentată pentru exemplificare simularea rotației în jurul legăturii HN – CO din amide:

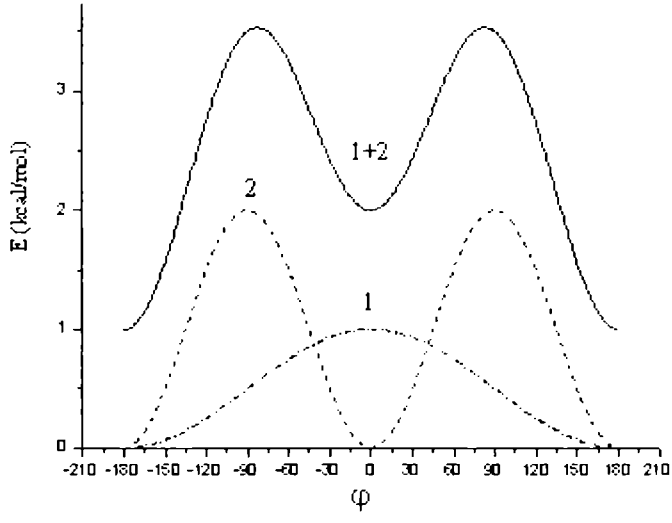


Figura II.4 Simularea rotației în jurul legăturii HN – CO:
1. $n = 1$ $\varphi_0 = 0$; 2. $n = 2$ $\varphi_0 = 180$; 1+2. rezultanta;

Aceasta simulare se realizează cu ajutorul a două componente Fourier: una cu periodicitatea $n = 1$ şi $\varphi_0 = 0$ şi cea de a doua cu $n = 2$ şi $\varphi_0 = 180$; mărimea relativă a barierelor de potențial indica o constanta de forță V_2 mai mare decât V_1.

Însumarea celor două componente este deplasată în mod arbitrar cu 1 Kcal/mol. De remarcat ca rezultanta evidențiază o stabilitate mai mare a formei *trans* (minimul pentru $\varphi = \pm 180$) decât cea a formei *cis* (minimul de la $\varphi = 0$).

II.1.4 Energia datorată interacțiilor între atomii nelegați

Din categoria interacțiilor între atomi, separați la distanțe mai mari de doua legături chimice, fac parte cele datorate forțelor de tip van der Waals, legaturilor de hidrogen şi forțelor de natură electrostatică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Interacțiile van der Waals

Aceste interacții sunt descrise de o funcție 6 – 12, numită si funcție Lennard-Jones:

$$E_{vdW} = \sum_{i<j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}} \right] \qquad \text{(II.5)}$$

R_{ij} este distanța intre cei doi atomi nelegați, iar A_{ij} şi B_{ij} sunt parametrii van der Waals pentru perechea de atomi i şi j.

Ecuația (II.5) prezintă termeni atractivi R^{-6} corespunzătorii interacțiile de dispersie de tip London şi termenii R^{-12} corespunzători interacțiilor repulsive datorate principiului excluziunii al lui Pauli. Deşi funcția 6-12 este mai puțin adecvate decât o funcție exponențială, este preferată datorită vitezei mai mari de calcul.

După cum se observă din Figura II.5 atracția a doi atomi neutri aflați la o distanță mai mare de 4 Å este zero; interacția individuala van der Waals este în general mică minimul energetic fiind de câteva zecimi de Kcal/mol.

2. Interacția prin legături de hidrogen

Legătura de hidrogen nu este introdusă în mod explicit de toate câmpurile de forță deoarece, calculele cuantice evidențiază că legăturile de hidrogen pot fi puse în evidență, în mod implicit, prin interacțiile normale electrostatice.

Câmpul de forță AMBER foloseşte un termen explicit pentru legăturile de hidrogen ca o recunoaştere directă a importanței acestor legături pentru structura moleculară a biopolimerilor. Acest câmp foloseşte o funcție 10 – 12 sugerată de Pauling:

$$E_{HB} = \sum_{ij \in HB} \left[\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right] \qquad \text{(II.6)}$$

unde coeficienții C_{ij} şi D_{ij} sunt parametrii termenilor repulsivi, respectiv atractivi, asociați perechilor donor-acceptor implicate în legături de hidrogen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

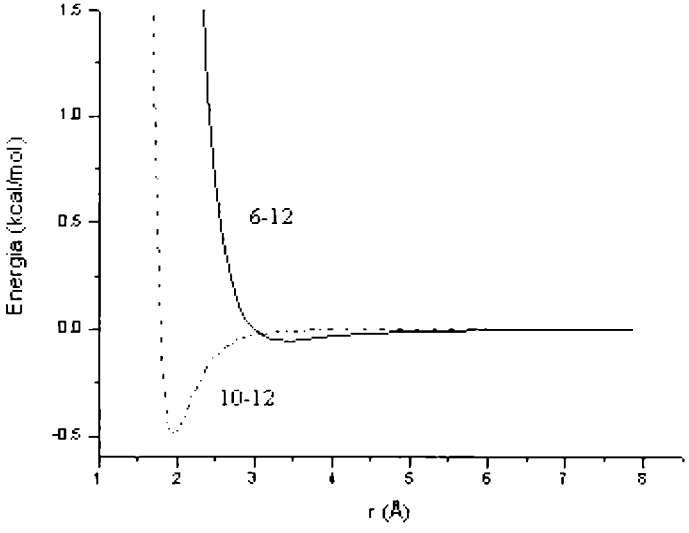


Figura II.5 Interacția van der Waals (6-12) și prin legături de hidrogen (10-12)

Funcția (II.6) nu contribuie semnificativ la atracția celor doi atomi și este folosită în special pentru o mai fină reglare a distanței dintre aceşti atomi. După cum se constată din Figura II.5, pentru câmpul de forță AMBER, minimul funcției 10-12 corespunde la o energie în jur de 0,5 Kcal/mol pentru legătura de hidrogen $O-H\cdots O$.

3. Interacția electrostatică

Este redată de funcția tipică, coulombiană, a interacției a doua sarcini punctiforme q_i și q_j aflate la distanța R_{ij}:

$$E_{electrostatic} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}} \qquad (II.7)$$

Această interacție este calculată numai pentru atomii nelegați; constanta dielectrica ε utilizată în calcule este fie scalată prin utilizarea unui factor de scalare D , fie este considerată dependentă de distanță (Figura II.6).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

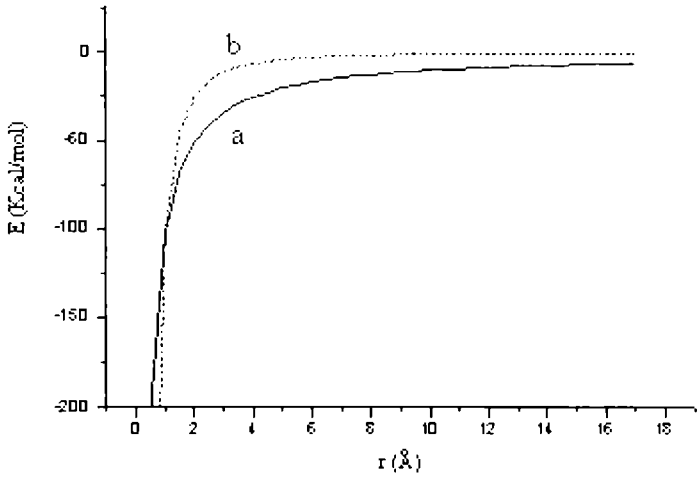


Figura II.6 Interacția electrostatica a două sarcini punctiforme: +0,616 şi –0,504:
a. constanta dielectrică efectivă ε ; b. Constanta dielectrică dependentă de distanță;

Atâta timp cât moleculele de solvent nu sunt luate în mod explicit în calcul, mecanica moleculară caută sa simuleze efectul de solvent prin modificarea constantei dielectrice fie printr-un factorul de scalare D, şi în acest caz în relația (II.7) ε este înlocuit cu Dε, fie prin folosirea unei constante dielectrice dependentă de distanță, ε fiind înlocuit cu εR_{ij}.

Factorul de scalare D poate lua valori între 1.0 şi 78.0 (valoare macroscopică a constantei dielectrice a apei) şi are menirea să atenueze interacțiile electrostatice de lungă distanță.

Folosirea unei constante dielectrice dependente de distanța este justificată prin faptul că simulează efectul de polarizare în interacțiile atractive, prin ponderarea mai pronunțată a interacțiilor la o distanță mai mică.

II.1.5 Aspecte suplimentare ale câmpului de forță

In afara termenilor generali prezentați în paragraful II.1.4 mai pot fi întâlniți în definirea câmpului de forță şi alți termeni care au menirea fie sa îmbunătățească acuratețea modelării moleculare, fie sa mărească viteza de calcul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Energia datorată modificării unui unghi diedru impropriu

Acest termen are rolul să mențină planeitatea unor atomi care se află în același plan, sau să preîntâmpine inversia atomilor de carbon tetraedrici cu un singur atom de hidrogen, în reprezentarea atomului unit (vezi mai departe). Utilizarea acestui termen conduce la o creştere a energiei în cazul deformării unghiului diedru definit de un atom central şi trei atomi învecinați.
Funcția utilizată în acest caz este fie cea corespunzătoare ecuației (II.3) sau (II.4), sau o schemă cu totul diferită ca cea utilizată de câmpul de forță MM+.

2. Termeni care presupun interacții vicinale 1 – 4

Deşi interacțiile vicinale 1 – 4 sunt tratate în mod normal ca interacții între atomi nelegați, majoritatea câmpurilor de forță le tratează în mod diferit de celelalte interacții intre atomi mai îndepărtați, prin folosirea unor factori de scalare subunitari; deşi aceşti factori de scalare sunt opționali nu este indicată modificarea lor întrucât valorile respective au fost folosite în timpul parametrizării respectivului câmp de forță.

Astfel factorii de scala folosiți în HyperChem sunt dați în Tabelul II.1:

Tabelul II.1 Factorii de scala pentru interacțiile 1 – 4

Interacții 1 – 4	Câmpul de forță		
	AMBER	BIO+	OPLS
Van der Waals	0,5	1,0	0,125
Electrostatice	0,5	0,5	0,5

3. Conceptul atomului unit

Datorită resurselor de calcul limitate, atât din punct de vedere al capacității cât şi al vitezei, unele câmpuri de forță au introdus, spre simplificare, conceptul de atom unit ca tip de atom. Acest tip de atom tratează anumite grupuri de atomi (atomi grei precum atomii de carbon şi azot şi atomii de hidrogen legați de aceştia) ca un singur atom, cu parametrizări proprii care sa reflecte proprietățile atomilor constituenți.

Câmpurile de forță care folosesc conceptul atomului unit sunt folosite în special în cazul calculelor efectuate pentru biopolimeri, în scopul descreşterii numărului de interacții între atomii nelegați si implicit micşorarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

timpului de calcul; totodată folosirea acestui gen de câmp reduce dimensiunea suprafeții de energie potențială.

Reprezentarea atomului unit este opțională pentru AMBER, este folosită automat pentru majoritatea atomi în OPLS şi implicit pentru BIO+. Câmpul de forță MM+ nu foloseşte această reprezentare

4. Limitarea interacțiilor atomilor nelegați

Calculele câmpului de forță privind interacțiile atomilor nelegați sunt deseori trunchiate la o distanță finită în scopul salvării resurselor de calcul. Această procedură conduce de cele mai multe ori la o aproximație destul de grosieră. De exemplu o simulare a dinamicii moleculare care apelează la o trunchiere abruptă a potențialului poate sa conducă la comportări anomale şi fără semnificații fizice. Unul dintre efecte este că solutul se răceşte în timp ce solventul se încălzeşte rapid; apoi temperatura componentelor sistemului variază lent până când sistemul ajunge într-o stare aparentă, dar din păcate falsă, de echilibru.

O metodă relativ simplă pentru a preîntâmpina acest neajuns al truncherii potențialului de interacție, este folosirea unei funcții de întrerupere a potențialului. Folosirea unei astfel de funcții permite o întrerupere lentă şi sistematică a interacțiilor începând de la o anumită distanță, numită rază interioară, pana la o distanță limită numită rază externă, când interacțiile se anulează. În HyperChem aceste distanțe sunt 10 Å, respectiv 14 Å. Cu o funcție de întrerupere adecvată, funcția de potențial nu va fi afectată decât în regiunea de întrerupere între raza interioară şi cea exterioară

O altă posibilitate este aceea a folosirii unui potențial deplasat, prin înmulțirea cu o funcție de deplasare care se anulează când distanța devine egală cu raza exterioară. Spre deosebire de funcția de întrerupere, funcția de deplasare va modifica potențialul pe întreg domeniul.

În folosirea acestor metode de limitare trebuie sa se țină seama de următoarele indicații:

- pentru molecule mici sau de mărime medie nu se va folosi nici o metodă de limitare, deci se vor calcula toate interacțiile;
- pentru molecule mari (proteine, acizi nucleici) se va folosi funcția de întrerupere care va micşora considerabil timpul de calcul;
- funcția de deplasare se va folosi numai în reproducerea unor rezultate experimentale; utilizarea ei nu este recomandată, tocmai datorită faptului că întreaga suprafață de energie potențială este afectată;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. Folosirea constrângerilor

În anumite situații pot fi fixate constrângeri în privința valorilor pe care le au lungimile de legătură, distanțele dintre atomi, unghiurile de valență, unghiurile diedre, sau chiar poziția în spațiu a atomilor.

Pentru a efectua o constrângere trebuie indicată valoarea respectivă și valoarea constantei de forță pentru potențialul respectiv.

Valorile recomandate pentru constantele de forță sunt:

- pentru distanțele interatomice: 7 Kcal/mol $Å^2$;
- pentru unghiul de valență: 12,5 Kcal/mol $Å^2$;
- pentru un unghi diedru: 16,0 Kcal/mol $Å^2$;

În situația în care constrângerea nu este obținută se pot încerca constante de forță mai mari.

II.2 Caracteristicile generale ale câmpurilor de forță

În cele ce urmează se vor scoate în evidență trasaturile generale caracteristice celor patru câmpuri de forță utilizate de pachetul de programe HyperChem: MM+, AMBER, BIO+ și OPLS.

Ecuațiile celor patru câmpuri de forță sunt similare în ceea ce privește tipurile de termeni pe care-i conțin și anume termeni care se referă la legături, unghiuri de valență, unghiuri diedre și interacții între atomi nelegați. Există câteva diferențe în forma ecuațiilor și de care se va ține cont în alegerea unui câmp sau a altuia.

În alegerea unui câmp trebuie, în primul rând, avut în vedere ca rezultatele cele mai bune se obțin pentru molecule similare, de același tip, cu cele care au fost folosite în parametrizarea metodei.

II.2.1 MM+ (Molecular Mechanics +)

Reprezintă cea mai generală metodă a mecanicii moleculare, dezvoltată în primul rând pentru moleculele organice, fiind o extensie a câmpului de forță MM2 conceput inițial de Allinger și colaboratorii (1977) și distribuit prin Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE). Prezintă următoarele trăsături particulare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

✓ MM+ este un câmp de forte care foloseşte toţi atomii şi în acelaşi timp este unic în ceea ce priveşte tratarea legăturilor şi unghiurilor. Atât funcţia care exprimă energia de întindere a legăturilor chimice cât şi cea referitoare la deformarea unghiurilor de valenţă conţin pe lângă termeni pătratici şi termeni superiori. Aceste potenţiale sunt considerate că exprimă mai bine mişcarea armonică decât potenţialul unui oscilator armonic.

$$E_{leg} = 143{,}88 \sum_{leg} \frac{1}{2}(r - r_0)^2[1 - 2(r - r_0)] \qquad (II.8)$$

$$E_{unghi} = 0{,}043828 \sum_{unghi} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2[1 + 7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4] \qquad (II.9)$$

Termenii pătratici ai ecuaţiilor (II.8) şi (II.9) diferă de ecuaţiile (II.1) şi (II.3) doar prin factorul $\frac{1}{2}$; coeficienţii numerici din faţa sumelor sunt factori de transformare ai unităţilor, rezultatele fiind exprimate în Kcal/mol.

✓ MM+ conţine de asemenea un termen, numit termen Urey-Bradley, care exprimă cuplarea vibraţiei de valenţă cu deformarea unghiului de valenţă.

Spre deosebire de alte câmpuri care evaluează interacţiile între atomii separaţi prin cel puţin trei legături. Câmpul MM+ include, prin acest termen interacţiile 1 - 3 , interacţii ce nu pot fi neglijate într-o modelare moleculară de finețe. Astfel când unghiul de valenţă se micşorează, cele două legaturi care formează unghiul se alungesc pentru a micşora constrângerea, termenul Urey-Bradley (ecuaţia II.10) luând în considerare aceste modificări structurale.

$$E_{leg.-unghi} = 2{,}51118 \sum k_{leg.-unghi}(\theta - \theta_0)_{ikj}[(r - r_0)_{ik} + (r - r_0)_{jk}] \qquad (II.10)$$

unde unghiul θ este definit de atomii i,j şi k, atomul central fiind atomul k, iar ik şi jk definesc cele două legături.

În cazul grupărilor XH_2, deci când atomii i şi j sunt atomi de hidrogen, cuplarea se neglijează.

✓ MM+ introduce în locul modificării unghiului de torsiune impropriu o schemă de deformare în afara planului bazată pe aplicarea ecuaţiei de deformare a unghiului de valenţă (II.3) pentru calcularea componentelor acestei deformării.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

✓ Pentru calculul interacțiilor van der Waals, MM+ folosește în locul potențialului Lennard-Jones, o combinație dintre o repulsie exponențială și o interație atractivă de dispersie $1/R^6$; parametrii de bază sunt suma razelor atomice van der Waals r_{ij} și un parametru energetic ε_{ij} care determină adâncimea minimului energetic:

$$E_{vdW} = \sum_{i,j \in vdW} \varepsilon_{ij} \left[2{,}9 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-12{,}50 \frac{r}{r_{ij}} \right) - 2{,}25 \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^6 \right] \qquad \text{(II.11)}$$

✓ În definirea tipurilor de atomi MM+ nu atribuie sarcini atomilor și ca urmare nu calculează, în mod obișnuit, interacții electrostatice. Acestea sunt înlocuite prin interacții dipol-dipol între momentele de dipol asociate legăturilor polare. Distanța între momentele de dipol de legătură μ_i și μ_j este distanța r_{ij} dintre mijlocul legăturilor după cum este arătat în Figura II.7; tot în această figură sunt indicate unghiurile α_i, α_j și χ care definesc poziția relativă a celor două momente.

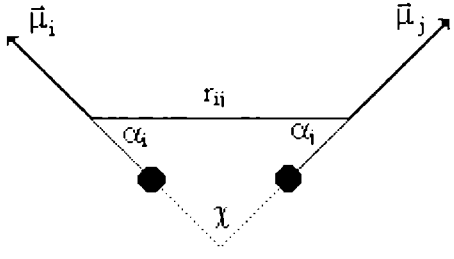


Figura II.7 Definirea poziției relative a momentelor de dipol de legătură

Energia de interacție dipol-dipol este dată de relația:

$$E_{dipol} = 14{,}39418 \cdot \varepsilon \sum_{i,j \in leg.\ polare} \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} \cdot (\cos\chi - 3\cos\alpha_i \cos\alpha_j) \qquad \text{(II.12)}$$

unde ε este constanta dielectrică presupusă a fi mai mare ca unitatea; chiar și în faza gazoasă există o ecranare a interacției dipolilor de către restul moleculelor. Constanta 14,39418 este factorul de conversie în Kcal/mol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2.2 AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement)

✓ AMBER se bazează pe un câmp de forță conceput şi dezvoltat pentru proteine şi acizi nucleici de către grupul de cercetare al lui Peter Kollman de la Universitatea din California, San Francisco.

✓ AMBER foloseşte ambele reprezentări: cea a tuturor atomilor şi cea a atomului unit. Sunt disponibili o varietate mare de seturi de parametrii de la Amber 2 la Amber 96.

✓ Termenii câmpului de forță AMBER sunt cei generali prezentați în paragraful II.1 cu funcțiile corespunzătoare. Particularitățile acestui câmp au fost deja prezentate în partea generala:

- introducerea în mod explicit a interacțiilor prin legături de hidrogen (ecuația II.6);
- folosirea unor definiții standard AMBER a unghiurilor diedre improprii pentru proteine şi acizi nucleici;
- folosirea unui factor de scalare de 0,5 pentru interacțiile 1 – 4 de tip van der Waals sau electrostatice (Tabelul II.1);
- folosirea unei constante dielectrice efective constante cu factorul de scalare D = 1 când moleculele de solvent sunt incluse în mod explicit sau o constantă dielectrică dependentă de distanță când se încearcă simularea efectului de solvent;

✓ Sarcinile atomice sunt plasate pe atomi în funcție de tipul atomului la construirea sistemului prin folosirea bazei de date sau din fişierele de date de tip PDB, sau se adaugă manual folosind rezultatele unui calcul cuantic;

✓ AMBER adaugă atomilor de sulf perechile de electroni neparticipanți şi calculează interacțiile acestora cu alți atomi ca şi cum acestea ar fi un tip specific de atomi.

II.2.3 OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations)

OPLS este un câmp de forță dezvoltat de grupul de cercetare al lui Bill Jorgensen, Universitatea Yale. OPLS a fost conceput şi dezvoltat, întocmai ca şi AMBER, pentru a corespunde cerințelor impuse de calculele efectuate asupra proteinelor şi acizilor nucleici. Acest câmp tratează interacțiilor între atomii nelegați cu o mai mare acurateţe, printr-o parametrizare aleasă în urma unor studii extensive prin simulări Monte Carlo asupra lichidelor moleculelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mici. Prin adăugarea acestor interacții la interacțiile AMBER asupra atomilor legați s-a urmărit obținerea unui câmp de forță care să conducă la rezultate mult mai bune privind simulările în care moleculele de solvent sunt incluse în mod explicit și unde interacțiile între atomii nelegați joacă un rol important.

✓ Câmp de forță OPLS utilizează conceptul de atom unit pentru majoritatea atomilor de hidrogen atașați de atomul de carbon pentru a permite mărirea vitezei de calcul asupra sistemelor macromoleculare. Deși inițial OPLS făcea apel doar la această reprezentare, ulterior au fost adăugați și parametrii tuturor atomilor.

✓ Termenii energetici corespunzători vibrației de valență, deformării unghiului de legătură, modificării unghiului diedru și unghiului diedru impropriu sunt cei utilizați în AMBER.

✓ Spre deosebire de AMBER în OPLS nu sunt incluse legăturile de hidrogen și perechile de electroni neparticipanți. Regulile de combinare pentru obținerea parametrilor necesari interacțiilor van der Waals sunt diferite.

✓ Interacțiile 1 – 4 van der Waals sunt înmulțite cu un factor de scalare de 0,125

✓ Factorul de scalare pentru interacțiile 1 – 4 electrostatice este de 0,5; deoarece interacțiile între atomii nelegați au fost parametrizate din studiile în lichid cu molecule de apă incluse în mod explicit, dependența constantei dielectrice de distanță este exclusă; factorul de scalare D al constantei dielectrice este egal cu unitatea.

II.2.4 BIO+

Câmpul de forță BIO+ este o implementare a câmpului CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) în pachetul de programe HyperChem , dezvoltat de grupul de cercetare al lui Martin Karplus de la Universitatea Harvard.

✓ Asemănător cu AMBER și OPLS, CHARMM a fost conceput inițial în scopul efectuării de calcule asupra macromoleculelor de interes biologic, în special asupra proteinelor, fiind un câmp de forță ce face apel la reprezentarea atomului unit. Dezvoltările recente ale parametrizărilor nu au mai fost publicate, fiind accesibile doar prin cumpărarea programului CHARMM;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

✓ Parametrizarea grupului Karplus foloseşte reprezentarea tuturor atomilor. Deoarece au fost publicate doar seturi limitate de parametrii, sunt disponibili parametrii doar pentru tipurile de atomi ale unui subset de aminoacizi, astfel că multe calcule asupra unor astfel de sisteme folosind BIO+ nu pot fi efectuate şi eşuează din lipsa parametrilor;

✓ Termenii energetici corespunzători vibraţiei de valenţă, deformării unghiului de legătură, modificării unghiului diedru şi unghiului diedru impropriu sunt cei prezentaţi în partea generală, având însă o parametrizare şi reguli de compunere proprii;

✓ BIO+ nu include legăturile de hidrogen şi perechile de electroni neparticipanţi;

✓ Pentru interacţiile 1 – 4 van der Waals nu este introdus nici un factor de scalare, dar pentru astfel de interacţii sunt folosiţi parametrii specifici interacţiilor 1 – 4;

✓ Pentru interacţiile electrostatice sarcinile atomice sunt plasate pe atomi în funcţie de tipul atomului la construirea sistemului prin folosirea fie a bazei de date fie a fişierelor de date de tip PDB, sau se adaugă manual folosind rezultatele unui calcul cuantic. Pentru constanta dielectrică se foloseşte fie un factor D = 2,5 sa D = 1 asociat cu o formă constantă pentru constanta dielectrică, atunci când se iau explicit în calcul molecule de solvent, fie o formă dependentă de distanţă în cazul simulării efectului de solvent;

✓ Interacţiile 1 – 4 electrostatice sunt factorizate cu factorul 0.5;

II.2.5 Optimizarea geometriei moleculare

Calculul proprietăţilor moleculare necesită, în primul rând, o structură moleculară bine definită. Pentru starea fundamentala este necesară o geometrie corespunzătoarea minimului de energie.

Obţinerea unei geometrii optimizate conduce la o noua structură stabilă, aceasta reprezentând punctul de plecare în calculele cuantice care permit obţinerea unui set larg de proprietăţi structurale şi electronice. Totodată obţinerea unor astfel de structuri reprezintă o primă etapă, obligatorie, în vederea unei simulări prin metodele dinamicii moleculare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Determinarea minimului energetic ar fi o problemă simplă daca s-ar cunoaşte suprafaţa de energie potenţială. Pentru o moleculă neliniară cu N atomi acest lucru este practic imposibil fiind vorba de o hipersuprafaţă *n* dimensională, *n* fiind egal cu 3N-6 (pentru N atomi numărul gradelor de libertate este 3N din care se scad trei grade de libertate pentru translaţie şi alte trei pentru rotaţie). Această hipersuprafaţă corespunde unui hiperspaţiu cu *n*+1 dimensiuni.

Metodele folosite pentru optimizarea geometriei moleculare vor fi metode de căutare a unui minim de energie pe o suprafaţă de energie potenţială necunoscută. Aceasta înseamnă găsirea acelor coordonate carteziene pentru care toate componentele vectorului gradient se anulează:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial y_i} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial z_i} = 0; \quad i = 1,2 \ldots N \qquad \text{(II.13)}$$

Pentru o suprafaţă monodimensională (o curbă, Figura II.8), cum ar fi cea corespunzătoare unei molecule diatomice ce posedă 3N-5 = 1 grade de libertate, găsirea configuraţiei stabile, de echilibru, corespunzătoare minimului de energie, este simplă. Se pleacă de la o structură iniţială, corespunzătoare de exemplu punctului *a* sau *b* şi în urma unui proces iterativ de căutare a minimului se găseşte punctul *c* corespunzător minimului de energie.

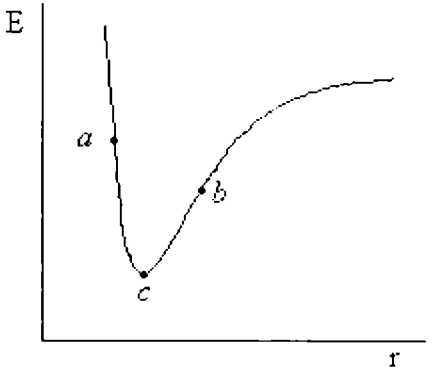


Figura II.8 Suprafaţa monodimensionala de energie potenţială corespunzătoare moleculei biatomice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul moleculelor poliatomice suprafața de energie potențială nu mai este atât de simplă şi, în general, va prezenta mai multe minime, după cum se poate observa din secțiunea printr-o asemenea suprafață prezentată în Figura II.9.

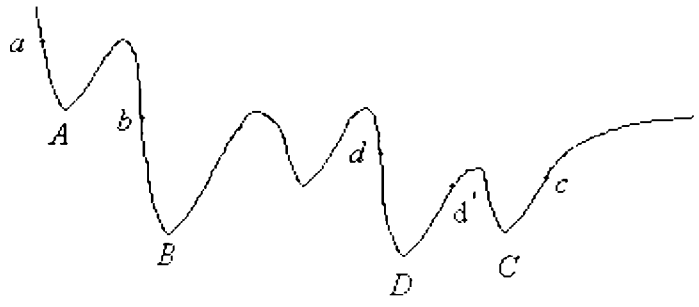


Figura II.9.O secțiune printr-o suprafață multidimensională ce prezintă mai multe minime.

Această suprafață de energie potențială prezintă cinci minime dintre care minimul D este minimul global.

Metodele obişnuite de căutare pe o suprafață nu permit escaladarea sau penetrarea barierelor de potențial şi, din această cauză, în cazul în care se pleacă inițial din zonele *a,b* sau *c,* este posibilă depistarea doar a unor minime locale *A,B* sau *C.* Minimul global *D* poate fi obținut numai dacă se pleacă din zona *d* sau *d'*.

O altă problemă particulară de care trebuie avut grijă în aplicarea procedurile de optimizare este aceea a unor structuri inițiale, de plecare, riguros plane. În astfel de cazuri, metodele de optimizare, făcând apel la direcțiile forțelor care acționează asupra atomilor şi neexistând inițial forțe care să acționeze în afara planului, vor conduce întotdeauna la structuri moleculare plane. Aceste structuri pot fi irelevante. De aceea pentru a evita astfel de situații se scoate oricare dintre atomi în afara planului. Numai în acest fel se poate obține, daca este cazul, un minim energetic corespunzător unei structuri neplanare.

Dintre metodele de căutare a minimului energetic cele mai cunoscute sunt: cea care foloseşte algoritmul care urmează calea corespunzătoare celei mai abrupte pante (steepest descent method), metoda gradientului conjugat (conjugate gradient method) şi metodele Newton-Raphson care fac apel şi la derivatele de ordinul doi ale funcției obiectiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Metoda steepest descent

Această metodă este o metodă de căutare de ordinul întâi folosind derivatele de ordinul întâi ale energiei potențiale în raport cu coordonatele carteziene. Metoda urmează calea de coborâre corespunzătoare celei mai pronunțate pante, deci după direcția vectorului gradient cel mai negativ. Coborârea este acompaniată de adăugarea la coordonate a unor incremente, în direcția dată de cel mai negativ gradient al energiei potențiale.

Metoda *steepest descent* atenuează rapid forțele care acționează asupra atomilor. De aceea este folositoare pentru eliminarea interacțiilor pronunțate între atomii nelegați care apar, de regulă, în structurile de la care se pleacă inițial.

Un avantaj al metodei este timpul minim de calcul necesar fiecărui pas, dar, în același timp, marele dezavantaj este acela al unei convergente lente către minimul energetic.

2. Metoda gradientului conjugat

Este de asemenea o metodă de ordinul întâi, dar spre deosebire de precedenta, algoritmul de căutare al minimului energetic folosește atât gradientul curent cât și informația obținută privind direcția de cercetare anterioară. Cu alte cuvinte, în timp ce metoda steepest descent calculează de fiecare dată derivatele de ordinul întâi fără a acorda o atenție specială modului în care aceste derivate se modifică, metoda gradientului conjugat utilizează informația privind evoluția anterioară a derivatelor de ordinul întâi în scopul de a obține implicit informații privind derivatele de ordinul doi. Aceste informații ar putea fi obținute explicit numai prin stocarea derivatelor de ordinul al doilea în raport cu coordonatele, și care sunt elemente de matrice ale așa numitului Hessian.

Metoda gradientului conjugat oferă o tehnică mai bună și mai rapidă de căutare.

Există două variante ale metodei: Fletcher-Reeves și Polak-Ribiere

Metoda Polak-Ribiere este o metodă mai rafinată și din această cauză este aleasa ca metodă implicită de căutare de către HyperChem.

Optimizarea structurilor moleculelor mari poate dura un timp îndelungat; trebuie avut în vedere că, în timp ce numărul de cicluri cerute de către metoda gradientului conjugat este aproximativ egal cu numărul N de atomi, timpul necesar unui ciclu este proporțional cu pătratul acestui număr.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu este recomandată folosirea acestei metode în situația în care, inițial, forțele interatomice sunt mari, deci se pleacă cu o structură moleculară foarte îndepărtată de minim.

3. Metodele Newton-Raphson

Aceste metode fac apel atât la derivatele de ordinul întâi, cât şi la cele de ordinul al doilea în raport cu coordonatele carteziene şi care formează, după cum am amintit, Hessianul. În felul acesta se obțin informații atât asupra pantei cât şi al curburii suprafeței de energie potențială

Metoda generală Newton-Raphson calculează integral Hessianul şi în funcție de acesta calculează incrementele coordonatelor în direcția de cercetare. Diferitele variante ale acestei metode diferă prin modul de aproximare al hesianului.

În cadrul metodei MM+ este folosită o variantă simplificată a metodei Newton-Raphson (Block Diagonal Newton-Raphson method); Această variantă reține din Hessian doar blocurile diagonale asociate atomilor individuali şi neglijează blocurile nediagonale care ar corespunde derivatelor de ordinul doi în raport cu coordonatele a doi atomi. Practic procedura consideră la un moment dat doar un singur atom, calculează Hessianul (o matrice 3 x 3) şi cele trei componente ale gradientului pentru acest atom; sunt calculate noile coordonate ale atomului procedura repetându-se pe rând pentru toți atomii.
Metoda utilizează informațiile oferite de derivatele de ordinul al doilea şi prin aceasta poate fi mai eficientă decât metoda gradientului conjugat, fiind în acelaşi timp şi mai rapidă. Totuşi, datorită neglijării blocurilor nediagonale, în unele cazuri metoda poate deveni oscilantă şi convergența nu poate fi atinsă. În aceste situații deşi mai lentă este recomandată metoda gradientului conjugat, care implicit implică Hessianul integral.
La fel ca şi în cazul metodei gradientului conjugat, nu se recomandă folosirea acestei metode când se pleacă de la structuri îndepărtate de minimul energetic.

4. Criterii de convergență

În optimizarea structurilor moleculare se face apel în general la doua criterii de convergență: rădăcina medie pătratică (root mean square - RMS) a gradientului şi numărul de cicluri folosite în procesul de optimizare.

RMS – ul gradienului este definit de relația (II.14):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\text{RMS-gradient} = \sqrt{\frac{1}{3N}\sum_{i}^{N}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial y_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial z_i}\right)^2\right]} \qquad \text{(II.14)}$$

Este indicată terminarea procesului de optimizare pe baza RMS – lui gradientului, care trebuie sa fie cât mai mic posibil, deoarece numărul de cicluri necesare minimizării depind pe de o parte de structura de la care se pleacă, dar şi de metoda optimizare. Nu există nici un criteriu de a prevedea numărul de cicluri necesar minimizării. HyperChem calculează automat, dar arbitrar, numărul de cicluri în funcție de numărul de atomi ca fiind 15 N. Este recomandată folosirea acestui criteriu numai când se folosesc succesiv diferiți algoritmi de optimizare. de exemplu inițial se utilizează metoda *steepest descent*, urmată apoi de metoda gradientului conjugat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL III

DINAMICA MOLECULARĂ

In sensul cel mai larg dinamica moleculară se ocupă cu mişcarea moleculară inerentă tuturor proceselor chimice; vibraţia atomilor în moleculă, reacţiile chimice, interacţia substrat-receptor, şi multe alte procese complexe sunt asociate cu diferitele forme de mişcare intra- şi intermoleculare.

În timp ce mecanismul unui proces chimic este descris de cinetica chimică, energetica acestor procese reprezintă obiectul termodinamicii. Cu alte cuvinte cinetica chimică este aceea care prezintă succesiunea si viteza evenimentelor care apar la transformarea sau trecerea moleculelor dintr-o stare în alta, iar termodinamica dictează relaţiile energetice între diferitele stări moleculare posibile.

III.1 Bazele dinamicii moleculare

Un sistem molecular, aflat la o anumită temperatură, este caracterizat cu acurateţe de mişcarea sa. Dinamica moleculară simulează această mişcare în spaţiul fazelor (spaţiul definit prin poziţia şi vitezele atomilor), prin integrarea numerică a ecuaţiilor de mişcare date de Newton. Mecanica moleculară modifică gradele de libertate intramoleculare într-o manieră asemănătoare cu cea folosită în minimizarea energiei: etapele individuale în minimizarea energiei constau în căutarea direcţiei de coborâre către un minim; etapele individuale în simulările dinamicii moleculare constau în calcularea noilor poziţii r_{i+1} şi viteze v_{i+1} ale atomilor, pe baza celor curente (r_i, v_i) şi a modificărilor în timp.

Viteza şi direcţia de deplasare este determinată de forţele pe care atomii sistemului le exercită unul asupra celuilalt, forţe descrise de ecuaţiile lui Newton.

În practica, atomilor li se asociază viteze iniţiale, corespunzătoare energiei cinetice pe care sistemul o posedă, energie determinată la rândul ei de temperatura dorită pentru simularea respectivă. Această temperatură este atinsă printr-o încălzire lentă a sistemului, plecând de la zero absolut, urmată de o perioadă de atingere a echilibrului.

Într-o simulare de dinamică moleculară mai întâi se calculează forţele care acţionează asupra fiecărui atom, prin variaţia energiei potenţiale ca urmare a variaţiei poziţiei cu o cantitate infinitezimală dr_i; cu alte cuvinte, forţa care se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

modifică în timp, este egală cu gradientul cu semn schimbat al energiei potențiale:

$$-\frac{\partial E}{\partial r_i} = F_i \qquad \text{(III.1)}$$

unde E reprezintă energia potențială, iar r_i poziția atomului i.

Energia poate fi calculată fie folosind mecanica moleculară, fie metodele mecanicii cuantice. Mecanica moleculară este limitată la acele procese care nu afectează drastic structura electronică a sistemului, cum ar fi formarea sau ruperea unei legături chimice.

Cunoscând forțele care acționează asupra atomilor și masa acestora m_i, se pot determina pozițiile lor de-a lungul unei serii de intervale de timp extrem de scurte de ordinul femtosecundelor (10^{-15} s). Schimbările structurale rezultate reprezintă așa numita traiectorie în timp a sistemului molecular.

Ecuația (III.1) poate fi scrisă sub forma:

$$-\frac{\partial E}{\partial r_i} = m_i \cdot \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \qquad \text{(III.2)}$$

În practică traiectoria nu se obține prin rezolvarea ecuației (III.2) datorită lipsei unei soluții analitice. De aceea, cunoscând forțele și masele se determină accelerațiile a_i. Vitezele și pozițiile atomilor se obțin prin integrarea accelerațiilor, respectiv a vitezelor în raport cu timpul, folosind relațiile:

$$a_i = \frac{\partial v_i}{\partial t} \qquad v_i = \frac{\partial r_i}{\partial t} \qquad \text{(III.3)}$$

Algoritmul folosit la integrare este cel al "săriturii de broască":

– traiectoria între două stări este împărțită în intervale de timp extrem de mici Δt

– odată calculată accelerația la momentul t, $a_i(t)$, se determină viteza la jumătatea intervalului:

$$v_i(t + \Delta t/2) = v_i(t - \Delta t/2) + a_i(t) \cdot \Delta t \qquad \text{(III.4)}$$

– noua poziție a atomilor după intervalul Δt, se calculează folosind viteza la mijlocul intervalului:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \Delta t/2) \cdot \Delta t \qquad \text{(III.5)}$$

În felul acesta în timp ce pozițiile și accelerațiile sunt determinate după intervale de timp întregi Δt, vitezele se determină la jumătăți de intervale, sărindu-se peste valorile întregi. Din această cauză valorile energiei totale sunt aproximative.

Utilizând intervale de timp extrem de scurte de 0,5 – 1 femtosecunde (fs), în cazul folosirii tuturor atomilor și de 1 – 2 fs pentru modelul atomului unit, se realizează o integrare adecvată pentru mișcările de înaltă frecvență ale sistemului molecular (de exemplu vibrațiile de valență presupun perioade de ordinul picosecundelor).

Aceasta constituie, în același timp și un dezavantaj al simulărilor dinamicii moleculare, deoarece lungimea traiectoriei, calculată într-un timp rezonabil, este cu câteva ordine de mărime mai scurtă decât orice proces chimic și decât foarte multe procese fizice, a căror durată poate fi de ordinul nanosecundelor sau chiar mai mare. De aceea prin dinamica moleculară pot fi studiate practic numai acele procese și proprietăți, care durează mai puțin decât durata simulării, cum ar fi fluctuațiile în energie sau schimbarea poziției atomilor, dar nu procese de durată, ca de exemplu plierea proteinelor.

In lipsa unui termostat neexistând nici o sursă externă , sau rezervor de energie, energia totală a sistemului este constantă. Într-un ansamblu microcanonic (numărul particulelor, volumul și energia constante), teoretic, schimbările în energia cinetică ar trebui să fie de aceeași mărime, dar de semn opus cu cele ale energiei potențiale, astfel încât o simulare de dinamică moleculară să poată fi făcută în condițiile de conservare a energiei; practic conservarea energiei este dificil de atins datorită limitărilor atât de capacitate cât și de viteză ale tehnicii de calcul. Aceste limitări impun o precizie finită și un calcul aproximativ al energiei, datorită în primul rând trunchierii la o distanță finită a interacțiilor atomilor nelegați.

O altă posibilitate este de a efectua simularea dinamicii moleculare în condiții de temperatură constantă prin adăugarea unui termen cu ajutorul căruia se ajustează vitezele atomilor menținând sistemul la temperatura dorită; în timpul unei astfel de simulări vitezele sunt ajustate prin scalare cu un factor λ după fiecare interval de timp Δt; sistemul este cuplat cu o baie de încălzire la temperatura de simulare T_0 și cu un timp de relaxare τ . În aceste condiții factorul de scalare λ este:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)} \qquad \text{(III.6)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru o traiectorie stabilă se utilizează o constantă de relaxare τ mai mare decât 0,1 ps; o constantă de 0,01 ps este prea mică şi creează distorsiuni în simulare.

III.2 Etapele simulării unei dinamici moleculare

O simulare a dinamicii moleculare are în general trei perioade distincte: încălzirea, simularea şi răcirea. Pentru a măsura proprietăţile sistemului molecular la echilibru perioada de simulare se împarte în perioada de atingere a echilibrului şi perioada de colectare de date.

III.2.1 Condiţiile iniţiale şi perioada de încălzire

Pentru a începe o simulare de dinamică moleculară este necesară o configuraţie iniţiala a sistemului molecular. Aceasta trebuie să fie o structură moleculară optimizată cu un criteriu de convergenţă adecvat: pentru temperatura camerei se efectuează o minimizare folosind o valoare mică a gradientului ≤ 3; pentru temperaturi mai mici gradientul trebuie sa fie şi mai mic. Dacă molecula, sau anumiţi atomi sunt supuşi la tensiuni mari, în timpul simulării se încearcă o eliberare a acestora chiar din primii paşi, conducând la o "explozie" a moleculei, sau la o distorsiune a structurii sale.

De cele mai multe ori în cazul simulărilor efectuate pe biomolecule, structurile de plecare sunt cele obţinute prin difracţia de raze X sau NMR furnizate de băncile de date precum Brookhaven Protein Databank (http://www.resb.org/pdb).

Urmează un proces de atribuire a unor valori pentru vitezele atomilor care să corespundă temperaturii de plecare; acestea sunt obţinute printr-o distribuţie Gaussiană a vitezelor, provenită de la un generator de numere aleatorii, tocmai pentru a evita introducerea unor mişcări corelate încă de la începutul simulării. Aceste viteze sunt ajustate (scalate) pentru fiecare atom astfel încât energia cinetică totală să fie egală cu $3 \cdot \frac{kT}{2}$, unde k este constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura iniţială; după 100 – 300 de paşi de simulare (intervale de timp), distribuţia vitezelor devine o distribuţie Boltzmann.

După această iniţializare urmează încălzirea până la temperatura de simulare; această încălzire trebuie făcută lent, cu paşi mici, pentru a permite sistemului să se apropie de echilibru în timpul fiecărei trepte de încălzire, astfel încât sa atingă rapid starea de echilibrul la atingerea temperaturii de simulare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.2.2 Echilibrul şi colectarea de date

Atingerea stării de echilibru este necesară pentru a evita introducerea vreunui artefact în timpul etapei de încălzire şi a asigura faptul că traiectoria simulată va conduce la proprietăţile stării de echilibru.

Perioada necesară stabilirii echilibrului depinde atât de proprietăţile dorite cât şi de natura sistemului molecular. Sunt unele proprietăţi care necesită perioade în jur de 100 ps, în timp ce altele devin stabile după 10 – 20 ps.

În timpul acestei perioade sunt corectate şi vitezele atomilor, care în perioada de încălzire nu simulează în mod necesar mişcarea reală a sistemului molecular, vitezele fiind date de o distribuţie arbitrară a valorilor corespunzătoare unei anumite temperaturi şi forţelor care acţionează asupra atomilor într-o structură parţial minimizată energetic. Pentru generarea unor viteze caracteristice echilibrului la temperatura dorită, în această etapă, atomii sunt lăsaţi să interacţioneze între ei prin intermediul ecuaţiilor de mişcare.

Pentru o simulare izotermă, vitezele sunt scalate cu factorul λ, dat de ecuaţia (III.6), în fiecare pas Δt al simulării.

Pentru a stabili daca sistemul a atins starea de echilibru, se monitorizează fluctuaţiile anumitor proprietăţi cum ar fi temperatura, energia potenţială, energia totală, numărul de legături de hidrogen sau frecvenţa de apariţie a anumitor conformeri; atingerea echilibrului este indicată de constanţa în timp a acestor proprietăţi, atâta timp cât nu au loc schimbări conformaţionale majore.

O grijă deosebită trebuie avută în cazul simulărilor în soluţie, când apar fluctuaţii chiar după zeci de picosecunde. Astfel solventul poate prezenta zone "fierbinţi", cu un conţinut ridicat în energie, atingerea stării de echilibru pentru un sistem molecular complex, cum ar fi cel al unei proteine solvatate, fiind însoţită de schimbarea conformaţiei acesteia. Pentru a evita astfel de situaţii este necesară o echilibrare iniţială numai a moleculelor de apă (prin selectarea lor), ceea ce conduce la o relaxare a acestora, lăsând neschimbată structura proteinei. Numai după aceea se echilibrează întreg sistemul.

O altă situaţie întâlnită în special în cazul moleculelor mici de solvent, cum ar fi cele de apa, este aceea a creşterii temperaturii solventului în timp ce temperatura solutului scade. Aceasta se întâmplă datorită achiziţiei de către moleculele mici a unor cantităţi mari de energie sub formă de energie de translaţie şi rotaţie, în timp ce o macromoleculă reţine cea mai mare parte a energiei cinetice sub forma numeroaselor moduri de vibraţie. Deşi semnalată, o astfel de problemă nu a putut fi soluţionată în cadrul dinamicii moleculare.

După atingerea echilibrului traiectoria poate fi stabilă pe durata a mii de intervale Δt, ceea ce permite achiziţia de date sub formă de instantanee

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

video (snapshots) sau fişiere de date privind conformaţia (lungimi de legătură, unghiuri de valenţă şi unghiuri diedre) sau proprietăţi moleculare ce pot fi utilizate în calcule termodinamice.

Astfel, calculele dinamicii moleculare din pachetul de programe HyperChem mediază şi salvează automat într-un fişier cu extensia .csv următoarele valori:

- Energia cinetică (E_C)
- Energia potenţială (E_P)
- Energia totală (E_T)
- Temperatura (T)
- Orice coordonată internă definită şi denumită prin selecţie: lungime de legătură, unghi de valenţă, unghi diedru
- Abaterea medie pătratică D_X (RMS-ul abaterilor):

$$D_X = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \overline{X})^2}{n}} = \sqrt{(\overline{X^2}) - (\overline{X})^2} \qquad \text{(III.7)}$$

unde X poate fi E_C, E_P, E_T,T, sau orice coordonată internă, n numărul înregistrărilor, iar $\overline{X}$ şi $\overline{X^2}$ reprezintă mediile mărimi X şi X^2.

În general cu cât perioada de simulare este mai mare, cu atât datele privind proprietăţile moleculare vor fi mai de încredere.

Se poate face medierea rezultatelor obţinute prin simulări repetate asupra aceluiaşi sistem molecular, folosind condiţii iniţiale diferite (durata etapelor), sau schimbând vitezele şi distribuţia lor. Schimbarea distribuţiei se poate face prin modificarea numărului şi a mărimii paşilor de încălzire, în timp ce schimbarea direcţiilor vitezelor iniţiale se face prin modificarea coordonatele atomilor în urma rotirii moleculei în sistemul de coordonate molecular.

III.2.3 Răcirea lentă (simulated annealing)

Răcirea lentă a sistemului molecular urmează etapei de încălzire şi de atingere a stării de echilibru la temperatura aleasă pentru simulare, având rolul de a îndepărta tensiuni datorită încălzirii; acest proces este asemănător celui folosit pentru îndepărtare tensiunilor din sticla încălzită la o temperatură ridicată în timpul prelucrării. Se foloseşte în special când se fac simulări la temperaturi înalte, de exemplu 600 K, urmate de răcirea lentă la 300 K

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest proces fie conduce stările conformaționale de energie înaltă către conformații stabile, fie că prin depășirea barierelor de energie potențială forțează molecula să treacă într-o conformație de energie mai coborâtă decât cea care s-ar obține doar prin optimizarea geometriei prin mecanică moleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL IV

SPECTROMETRIE MOLECULARĂ

Spectrometria moleculară reprezintă o metodele modernă de investigare a structurii moleculare, având la bază fenomenul de iradiere a probei fie cu o radiație monocromatică, fie cu un spectru continuu de radiații, proces urmat de împrăştierea radiației, sau absorbția unor radiații caracteristice naturii fiecărui compus. În urma absorbției de energie au loc tranziții pe nivele superioare, natura acestor nivele fiind determinată de domeniul spectral al radiațiilor de excitare.

Odată ajunse în stări energetice superioare, moleculele se reîntorc în starea fundamentală fie prin pierdere neradiativă de energie, fie prin prin emisia unor radiații caracteristice.

Analiza cromatică şi înregistrarea radiației care părăseşte proba conduce la obținerea unui spectru molecular.

Clasificarea spectrelor moleculare se poate face după mai multe criterii. Astfel după natura lor spectrele pot fi spectre de absorbție şi emisie, iar în lipsa procesului inițial de absorbție, spectre de împrăştiere combinată (Raman).

După natura formelor de energie puse în joc, cu alte cuvinte după natura nivelelor energetice între care au loc tranzițiile, spectrele pot fi spectre de rotație moleculară, de vibrație a atomilor în moleculă şi spectre electronice moleculare. De regula, aceste tipuri de spectre sunt spectre de absorbție moleculară. Deşi sunt posibile aceleaşi tipuri de spectre şi în cazul emisiei, din punct de vedere practic, cele accesibile în mod curent experimental şi în acelaşi timp importante prin informațiile structurale oferite de studierea lor, sunt spectrele de emisie care implică tranziții electronice.

Un tip aparte, special, de spectre de absorbție îl reprezintă spectrele de absorbție de rezonanță electronică de spin (RES) şi rezonanță magnetică nucleară (RMN), bazate pe proprietățile magnetice datorate mişcării de spin a electronilor şi nucleelor.

Aceste tipuri de spectre apar în domenii spectrale diferite şi anume: spectrele de rotație moleculară se situează în domeniul microundelor şi al infraroşului (IR) îndepărtat, domeniul mai greu accesibil; spectrele de vibrație în domeniul IR apropriat, iar cele electronice în domeniul ultraviolet şi vizibil.

Domeniul spectral caracteristic spectrelor de rezonanță este cel al undelor radiometrice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru comparație, în Figura IV.1 sunt prezentate domeniile (lungimile de undă , numerele de undă şi frecvențele) precum şi energiile corespunzătoare implicate în tranzițiile spectrale.

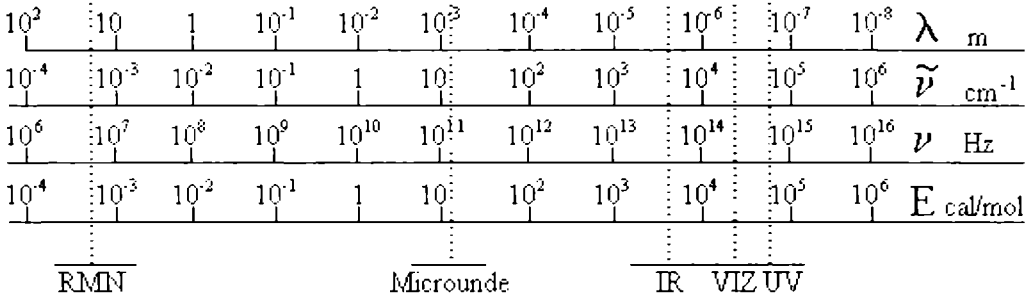


Figura IV.1 Domeniile spectrale implicate în principalele metode spectroscopice.

Într-o primă aproximație se poate considera energia moleculei ca rezultând din însumarea energiei de rotație (E_r), de vibrație (E_v) şi electronică (E_e):

$$E = E_e + E_v + E_r \qquad (IV.1)$$

Aceste energii diferă între ele, aşa cum se poate constata şi din Figura IV.1, ca ordin de mărime: $E_e >> E_v >> E_r$.

Deoarece fiecare nivel de energie electronic este însoțit de nivele de energie de vibrație, iar acestea la rândul lor de nivele de energie de rotație, singurul spectru pur va fi cel de rotație.

La tranziția între două nivele energetice E_1 şi E_2, se absoarbe, conform postulatului lui Bohr, o cuantă de energie egală cu:

$$h\nu = E_2 - E_1 = (E_{e_2} - E_{e_1}) - (E_{v_2} - E_{v_1}) - (E_{r_2} - E_{r_1}) \qquad (IV.2)$$

Astfel, datorită diferențelor de ordin de mărime între diferitelor forme de energie, tranzițiile între două nivele de energie electronice sunt însoțite de tranziții între nivelele de energie de vibrație, respectiv de rotație, iar cele între nivelele de vibrație de tranziții între nivelele de rotație; de aceea spectrele electronice moleculare au un complement de vibrație şi rotație fiind cele mai complexe spectre, iar spectrele de vibrație au un complement de rotație.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrele de absorbție ale moleculelor poliatomice sunt spectre complexe, fiind formate din benzi de absorbție rezultate din suprapunerea multitudii de tranziții între diferitele tipuri de nivele energetice.

Tranzițiile spectrale sunt guvernate de reguli de selecție şi numai acele tranziții care respectă aceste reguli se produc cu o probabilitate apreciabilă; satisfacerea acestor reguli de selecție se traduce în intensități corespunzătoare a benzilor de absorbție, încălcarea acestor reguli conducând la benzi a căror intensitate este mai mică cu ordine de mărime decât a celor permise.

Intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare tranzițiilor permise depinde de popularea nivelelor energetice determinată de distribuția Boltzman şi de gradul de degenerare al nivelelor energetice.

Spectrele moleculelor poliatomice sunt spectre complexe, forma acestor spectre depinzând atât de tipul şi natura spectrului, cât şi de condițiile în care este înregistrat. Astfel, în cazul moleculelor diatomice, caracterul de linii al spectrelor de rotație, sau cel de linii grupate în benzi al spectrelor de vibrație-rotație precum şi al spectrelor electronice însoțite de complementul de vibrație şi rotație, se pierde la trecerea din fază gazoasă în fază lichidă sau în soluție, datorită interacțiilor multiple intermoleculare, spectrele devenind spectre de benzi ca anvelope a celor din fază gazoasa. Acest aspect este şi mai pronunțat în cazul moleculelor poliatomice, caracterul de bandă devenind predominant.

IV.1 Spectrometria de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN)

Dintre metodele fizico-chimice moderne de investigare a structurii şi reactivității compuşilor organici, spectrometria bazată pe fenomenele de rezonanță magnetică de spin ocupă un loc de primă importanță.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară sunt date numai de către acele nuclee care posedă moment cinetic de spin ($\vec{p}_I = \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar$) şi corespunzător, un moment magnetic nuclear orientat pe aceeaşi direcție şi acelaşi sens cu acesta:

$$\vec{\mu}_I = g_N \sqrt{I(I+1)} \cdot \vec{\mu}_N = g_N \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{e\hbar}{2m_H c} = \gamma_N \vec{p}_I \qquad \text{(IV.3)}$$

în această relație g_N este factorul giromagnetic nuclear caracteristic fiecărui nucleu, la fel ca şi numărul cuantic de spin nuclear I, $\gamma_N = \frac{g_N e}{2m_N c}$ este raportul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

magnetogiric, $\vec{\mu}_N$ este magnetonul nuclear ($\vec{\mu}_N = 5{,}0493 \cdot 10^{-24}$ erg / G), iar m_H este masa protonului.

Factorul giromagnetic g_N este o mărime care se determină empiric şi este pozitiv pentru mare majoritate a nucleelor.

Numărul cuantic de spin nuclear I poate fi nul, întreg sau semiîntreg, valorile sale fiind determinate de numărul de masa **A** şi numărul de ordine **Z** al nucleului astfel:

- **A** par şi **Z** par: I = 0 ($^{12}_{6}C, ^{16}_{8}O, ^{32}_{16}S$); aceste nuclee nu vor prezenta spectre RMN.
- **A** par şi **Z** impar: I = 1,2,3,.... ($^{2}_{1}H, ^{14}_{7}N$);
- **A** impar şi **Z** par sau impar: I = 1/2, 3/2, 5/2,..... ($^{1}_{1}H, ^{13}_{6}C, ^{15}_{7}N$);

IV.1.1 Condiția de rezonanță magnetică nucleară

Cea mai comuna spectrometrie RMN este cea datorata protonilor.

Orientarea momentului magnetic nuclear în raport cu direcția câmpului magnetic exterior este cuantificată de numărul cuantic m_I, care defineşte proiecția momentului magnetic pe direcția câmpului magnetic şi care poate lua valori de la +I la –I.

Datorită interacției între momentul magnetic nuclear şi câmpul magnetic exterior fiecare nivel energetic nuclear va căpăta 2I+1 (numărul de valori pe care le poate lua m_I) suplimente de energie date de relația:

$$\Delta E = -(\vec{\mu}_N, \vec{H}) = -g_N \mu_N H \cdot m_I \qquad \text{(IV.4)}$$

conducând în acest fel la ridicarea degenerării.

Astfel pentru proton cu I = 1/2 şi $m_I = \pm 1/2$ vor apare două suplimente de energie, conducând la doua nivele energetice , diferența între aceste nivele energetice depinzând de intensitatea câmpului magnetic exterior (Figura IV.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

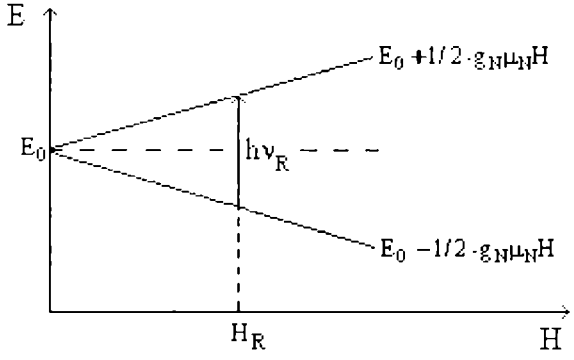


Figura IV.2 Ridicarea degenerării nivelului energetic al protonului în câmp magnetic exterior.

Pentru a induce o tranziție între cele doua nivele energetice la o anumită valoare a intensității câmpului magnetic, protonul trebuie să absoarbă o cuantă de energie egala cu diferența de energie între cele două nivele:

$$h\nu_R = g_N \mu_N H_R \qquad \text{(IV.5)}$$

furnizată de o radiație electromagnetică cu frecvența corespunzătoare.

Relația (IV.5) reprezintă așa numita condiție de rezonanță, care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\nu_R = \frac{\gamma_N}{2\pi} \cdot H_R \qquad \text{(IV.6)}$$

relație ce arată în același timp corespondența între valoarea intensității câmpului magnetic și frecvența radiației absorbite la rezonanță (frecvență de rezonanță ν_R).

Frecvența de rezonanță depinde atât de valoarea câmpului magnetic H_R cât și de γ_N, și va fi caracteristică fiecărui tip de nucleu. Astfel pentru proton $\gamma_N = 2{,}675 \cdot 10^4 \, rad \cdot G^{-1} s^{-1}$ și la o valoare a intensității câmpului magnetic de 14.000 G corespunde o frecvență de rezonanță de 60 MHz. Aparatele moderne folosesc câmpuri mult mai intense de 52.000 G și corespunzător frecvente înalte de 220MHz.

O consecință importantă a relației (IV.6) este aceea că, pentru o anumită valoare a câmpului de rezonanță, valorile frecvențelor de rezonanță ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diferitelor nuclee cu $I \neq 0$ sunt mult diferite şi ca atare, în condiţiile experimentale date, se poate înregistra spectrul RMN numai pentru un anumit tip de nuclee.

Din punct de vedere experimental, condiţia de rezonanţă (IV.5) se realizează menţinând constantă frecvenţa şi variind câmpul magnetic în jurul valorii de rezonanţă. Înregistrarea energiei absorbite în funcţie de valoarea câmpului magnetic reprezintă spectrul de rezonanţă magnetică nucleară.

Energia necesară tranziţiei corespunde unor radiaţii electromagnetice din domeniul undelor radiometrice care implică energii de ordinul a 0,001 cal/mol. Faptul acesta are o semnificaţie cu implicaţii atât teoretice, cât şi practice, spectrometria RMN prin domeniul energetic vizat, permite investigaţii de mare finețe, cum ar fi cele legate de conformaţiile biopolimerilor.

IV.1.2 Populaţia nivelelor. Procese de relaxare

Îndeplinirea condiţiei de absorbţie şi posibilitatea de detecţie a acestei absorbţii, care conduce la înregistrarea spectrelor de rezonantă magnetică nucleară, este legată de problema populării de către protoni a nivelelor energetice între care se produce tranziţia.

Popularea nivelelor energetice respectă o distribuţie Maxwell-Boltzman, astfel încât la o intensitate a câmpului magnetic de ordinul 10^4 G şi o temperatură de 300 K, când diferenţa între cele două nivele este de ordinul unei milicalorii/mol, există la fiecare milion de protoni un exces de populare al nivelului inferior doar de 5 protoni.

Deşi extrem de mică, această diferenţă este suficientă pentru a permite observarea absorbţiei de energie, numai cu condiţia existenţei unor procese eficiente, prin care nucleele odată ajunse pe nivelul energetic superior, să piardă neradiativ energia.

În lipsa unor astfel de procese se ajunge foarte rapid la egalizarea populaţiei celor două nivele, şi cum absorbţia şi emisia de energie au o probabilitate egală, absorbţia nu mai poate fi detectată, sistemul ajungând la saturaţie.

Procesele prin care nucleele odată ajunse pe nivelul superior pot pierde neradiativ energia se numesc *procese de relaxare*. Procesul de relaxare se caracterizează printr-un *timp de relaxare*, definit ca timpul necesar pentru reducerea populaţiei de *e* ori.

În general există două tipuri de procese de relaxare, care fac posibilă înregistrarea unui spectru de rezonanţă nucleară: relaxarea spin-reţea şi relaxare spin-spin.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relaxarea spin-rețea (sau longitudinală) este acel proces prin care excesul de energie este transmis moleculelor înconjurătoare sub formă de căldură datorită mişcarii moleculare în cazul lichidelor şi gazelor şi al vibrațiilor atomilor în rețelele solide.

Timpul de relaxare spin-rețea este cuprins pentru lichide în intervalul 10^{-4}-10s, ceea ce îl face adecvat pentru înregistrarea spectrelor NMR; un timpul de relaxare exagerat de lung conduce la lărgirea benzilor de absorbție, în timp ce unul prea scurt conduce la scăderea în intensitate a benzilor. Pentru solide această relaxare nu este eficientă timpul de relaxare fiind prea mare (10^{-2}-10^{4}s).

Relaxare spin-spin (sau transversală) constă în repartizarea energiei între nucleele vecine ca urmare a interacției spin-spin şi este caracteristică solidelor, fiind aproape neglijabilă, datorită mişcări termice a moleculelor, în cazul lichidelor.

În funcție de mecanismele de relaxare care acționează şi a timpilor de relaxare corespunzători, se obțin de regulă, spectre cu benzi largi de absorbție în stare solidă şi spectre cu benzi înguste şi apropiate, care pot prezenta o structură fină, în stare lichidă şi gazoasă.

IV.1.3 Deplasarea chimică

Conform relației (IV.5), sau (IV.6), toate nucleele unei anumite specii izotopice ar ajunge la rezonanță la aceeaşi valoare a câmpului, conducând la un singur semnal de absorbție. În realitate nu toate nucleele de acelaşi tip dintr-o molecula sunt echivalente chimic, având înconjurări chimice diferite, cu densități electronice diferite; circulației electronilor sub influența câmpului magnetic, dă naştere unui câmp magnetic indus (H_{indus}), proporțional cu câmpul magnetic exterior aplicat ($H_{aplicat}$):

$$H_{indus} = \sigma H_{aplicat} \qquad (IV.7)$$

constanta de proporționalitate σ este o mărime adimensională, numită constantă de ecranare, cu valori ce depind de înconjurarea chimica a fiecărui nucleu.

În felul acesta asupra nucleelor echivalente chimic va acționa un câmp magnetic local (H_{local}) şi acesta trebuie sa satisfacă condiția de rezonanță:

$$H_{local} = H_{aplicat} - H_{indus} = H_{aplicat}(1-\sigma) = H_R \qquad (IV.8)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nucleele neechivalente chimic, având constante de ecranare diferite, vor îndeplini condiția de rezonanță (IV.6) la valori diferite ale câmpului magnetic exterior $H_{aplicat}$, obținându-se atâtea semnale de absorbție câte categorii de nuclee echivalente chimic vor fi prezente în molecula. Se obține în acest fel un adevărat spectru de rezonanță magnetică nucleară caracteristic fiecărei molecule.

În practică poziția semnalelor de absorbție din spectrul RMN se măsoară în raport cu semnalul unui compus de referință, de regulă tetrametilsilanul (TMS).

Poziția semnalelor în raport cu cea a referinței depinde de valoarea H_R a aparatului folosit, motiv pentru care se prefera definirea poziției semnalelor printr-o mărime relativă numită deplasare chimică δ_i:

$$\delta_i = \frac{H_{ref} - H_i}{H_R} \times 10^6 (ppm) \qquad (IV.9)$$

Valorile deplasării chimice se exprimă în ppm (parți per milion) şi sunt independente de aparatul spectral folosit.

Prin definiția deplasării chimice semnalul TMS este considerat ca origine a scării δ. Deplasarea chimică a unui semnal este cu atât mai mare cu cât nucleul este mai dezecranat şi scade odată cu creşterea ecranării. Pentru protoni, marea majoritate a semnalelor au valori δ pozitive, indicând că valorile constantei de ecranare σ sunt inferioare celor ale TMS şi sunt situate de regulă în domeniul 0-10 ppm.

Pentru a evita dezavantajul folosirii scalei δ pentru care creşterea are loc de la dreapta la stânga se poate folosi scala τ definit prin relația:

$$\tau = 10 - \delta \quad (ppm) \qquad (IV.10)$$

De cele mai multe ori intuiția chimică dă indicații în ceea ce priveşte poziția semnalelor RMN; astfel protonii aflați în vecinătatea unor atomi mai electronegativi vor fi dezecranați cu atât mai mult, cu cât electronegativitatea acestor atomi este mai mare, deoarece este micşorată densitatea de electroni din vecinătatea protonilor respectivi. Aceasta face ca intensitatea câmpului magnetic indus să scadă, câmpul local va fi mai mare şi rezonanța se va produce la valori mai mici le câmpului aplicat.

Cu cât densitatea electronică în jurul nucleului este mai mare, cu atât ecranarea este mai puternică, astfel că în seria:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$CH_3 - O-, \quad CH_3 - N<, \quad CH_3 - C(-, \quad CH_3 - Si(-$$

cea mai slabă ecranare(cea mai puternică dezecranare) se va manifesta la protonii grupei metil din gruparea metoxi, datorită caracterului atrăgător de electroni al oxigenului care reduce densitatea de elctroni la atomul de carbon vecin. Din aceleaşi motive ecranarea scade (dezecranarea creşte) în seria:

$$CH_3 - I, \quad CH_3 - Br, \quad CH_3 - Cl, \quad CH_3 - F$$

odată cu creşterea electronegativităţii halogenului, astfel că protonii fluorurii de metil vor da rezonanţa la câmpurile cele mai joase.

Există şi excepţii de la aceste reguli: astfel se constată că protonii acetilenei sunt mai ecranaţi ($\delta = 2,35$) decât cei ai etenei ($\delta = 4,6$), deşi atomul de carbon hibridizat sp este mai electronegativ decât cel sp^2, acetilena fiind un acid extrem de slab, dezecranarea neaşteptat de puternică a hidrogenului aldehidic ($\delta = 9,97$), precum şi dezecranarea aparent anomală a protonilor benzenului ($\delta = 7,27$).

Aceste situaţii se pot explica făcând apel la anizotropia magnetică a moleculei, care face ca efectul de ecranare să depindă de orientarea moleculei faţă de direcţia câmpului magnetic. Dacă se ia în considerare simetria moleculei, anizotropia magnetică apare când cele trei componente ale susceptibilităţii paramagnetice, după cele trei axe de coordonate, sunt diferite. În acest caz anizotropia se defineşte ca fiind diferenţa susceptibilităţilor magnetice ce se manifestă paralel şi perpendicular cu axa de simetrie a moleculei. Fenomenul apare mai pregnant în cazul moleculelor ce posedă electroni π, cu mobilitate mai mare şi a căror circulaţie diamagnetică depinde de orientarea moleculei faţă de câmp.

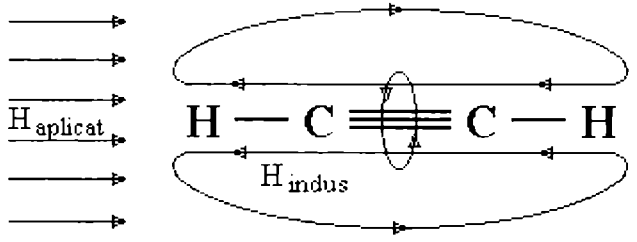


Figura IV.3 Ecranarea protonilor acetilenei ca rezultat al circulaţiei diamagnetice electronilor π şi anizotropiei magnetice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, la acetilenă efectul se manifestă numai în cazul în care molecula este orientată cu axa paralelă cu direcția câmpului, componenta perpendiculară a susceptibilității fiind neglijabilă. Din Figura IV.3 se poate observa că datorită circulației electronilor π se induce un câmp magnetic care se opune câmpului magnetic exterior, câmpul local fiind mai mic decât cel aplicat. Pentru ca valoarea câmpului local să atingă valoarea de rezonanță, este necesară o valoare mai mare a câmpului aplicat la care se va observa rezonantă.

Un alt exemplu interesant de anizotropie diamagnetică este datorată așa numitului curent de ciclu al sextetului aromatic în cazul benzenului, care apare când planul moleculei este perpendicular pe liniile de forță ale câmpului magnetic. Curentul de ciclu (circulația electronilor π sub influența câmpului magnetic) conduce la apariția unui câmp indus și după cum se vede din Figura IV.4, protonii nucleului aromatic se află în zona dezecranată, acest câmp adăugându-se câmpului aplicat și explicând în acest fel valoare scăzută a câmpului la care apare rezonanța acestor protoni.

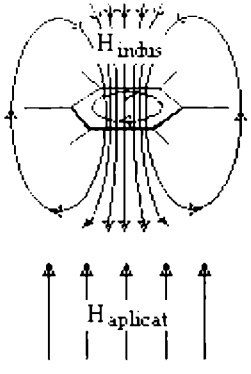


Figura IV.4 Dezecranarea protonilor benzenului ca rezultat al curentuluide ciclu

IV.1.4 Structura fină a spectrelor RMN

O altă caracteristică a spectrelor RMN o constituie structura fina a semnalelor de absorbție datorată interacției spinilor nucleari ai nucleului X, respectiv Y. Maximele de absorbție vor avea un caracter de multiplet, liniile ce alcătuiesc multipletul fiind echidistante, separarea lor fiind egala cu constanta de cuplaj J_{X-Y}.

Interacția a doi spini nucleari aduce fiecărui nivel energetic un supliment de energie egal cu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta\varepsilon = J_{X-Y} \cdot m_{I_X} \cdot m_{I_Y} \qquad \text{(IV.11)}$$

m_{I_X} şi m_{I_Y} fiind numerele cuantice care determină proiecţiile momentelor magnetice nucleare ale celor două nuclee X şi Y.

Cuplajul spinilor nucleari se realizează fie prin *cuplaj direct* reprezentat de interacţia dipolară directă a celor doi spini nucleari. fie printr-un *cuplaj indirect* prin intermediul electronilor de valenţă

Interacţia prin cuplajul direct este importantă în solide datorită poziţiilor fixe ale spinilor nucleari şi este ineficientă în lichide şi gaze, datorită mişcării termice rapide a moleculelor, care conduce la o reorientare a momentelor de spin rezultanta în timp fiind nulă.

Cuplajul indirect prin intermediul electronilor de valenţă este responsabil de multiplicitatea semnalelor de rezonanţă în lichide şi gaze, conducând la aşa numita structură fină, care oferă informaţii structurale ce fac din rezonanţa nucleară o metodă de analiză performantă.

Principalele caracteristici ale constantelor de cuplaj sunt:

- Cuplajul apare doar între nucleele neechivalente;
- Mărimea constantelor de cuplaj J_{X-Y} este independentă de intensitatea câmpului magnetic exterior aplicat şi de temperatură;
- Mărimea constantelor de cuplaj J_{X-Y} scade rapid cu creşterea numărului de legaturi care separă nucleele X şi Y şi creste cu numărul atomic al fiecăruia;

Datorită cuplajului spin – spin, prezenţa altor n nuclee echivalente cu spin nuclear diferit de zero în vecinătatea nucleului considerat, determina scindarea nivelelor energetice şi ca urmare scindarea semnalului de rezonanţă; în cazul protonilor cu numărul cuantic de spin nuclear $I = 1/2$ numărul de interacţii posibile fiind egal cu $2 \cdot n \cdot I + 1 = n + 1$ vor fi posibile $n + 1$ tranziţii care vor respecta regulile de selecţie:

$$\Delta m_{I_X} = \pm\frac{1}{2} \quad \text{şi} \quad \Delta m_{I_Y} = 0 \qquad \text{(IV.12)}$$

În Figura IV.5 şi IV.6 sunt prezentate diagramele de scindare ale nivelelor energetice ale unor protoni echivalenţi X datorită interacţiei cu un proton, respectiv cu doi protoni vecini.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

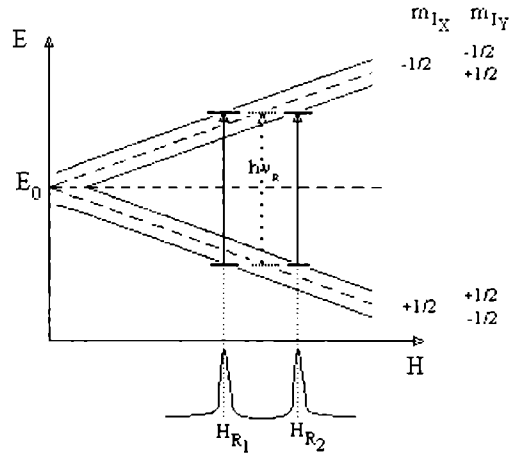


Figura IV.5 Diagrama energetica a interacției protonilor echivalenți X cu un proton Y

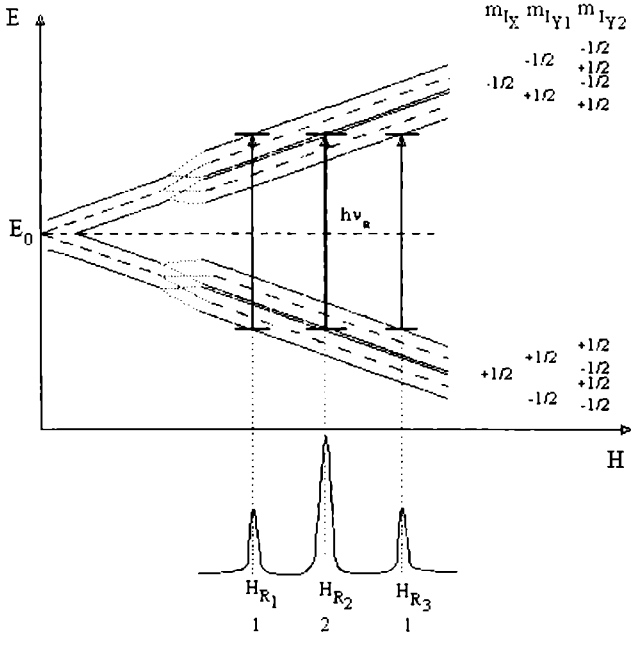


Figura IV.6 Diagrama energetica a interacției protonilor echivalenți X cu doi protoni Y

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În Figura IV.6 pe lângă scindarea nivelelor energetice, se observa ca semnalul central apare ca urmare al tranziției între două nivele dublu degenerate; cum populația tuturor nivelelor este practic egală, rezultă că la rezonanța la valoarea H_{R_2} participă un număr dublu de protoni, fapt ce se traduce prin dublarea intensității semnalului de rezonanță.

În general, cele n + 1 linii în care va fi scindat un semnal se vor afla într-un raport de intensitate (determinat de gradul degenerare al nivelelor energetice) dat de coeficienții din dezvoltarea binomului la puterea n, sau mai simplu cu ajutorul triunghiului lui Pascal:

Intensitatea relativă

Fără interacții						1						
Interacție cu: 1H					1		1					
Interacție cu: 2H				1		2		1				
Interacție cu: 3H			1		3		3		1			
Interacție cu: 4H		1		4		6		4		1		
Interacție cu: 5H	1		5		10		10		5		1	
Interacție cu: 6H	1	6		15		20		15		6		1

Intensitatea unui semnal de rezonanță este proporțională cu numărul de protoni echivalenți şi reprezintă aria de sub curba semnalului de absorbție respectiv. Ea se determina prin integrarea ariei şi conduce la înregistrarea așa numitei curbe integrale a spectrului în care înălțimea treptelor reprezintă intensitatea semnalului şi deci este direct proporțională cu numărul de protoni echivalenți.

Aspectul general al unui spectru RMN depinde de mărimea raportului $\frac{\Delta\nu_R}{J_{X-Y}}$. Dacă acest raport este mai mare ca 6 (deci constanta de cuplaj este mult mai mică decât distanța între semnale) se obțin spectre de ordinul I, spectre care sunt analizabile la prima vedere.

Dacă raportul este mai mic decât 3, cuplajul este puternic şi se obțin spectre de ordinul II care nu mai pot fi analizate direct, ci doar folosind programe speciale de analiză teoretică şi de simulare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\Delta\nu_R}{J_{X-Y}} > 6 \quad \text{spectre de ordinul I analizabil}$$

$$\frac{\Delta\nu_R}{J_{X-Y}} < 3 \quad \text{spectre de ordinul II}$$

Trecerea de la spectrele de ordinul I la cele de ordinul al II-lea se face gradat existând şi situaţii intermediere, unde se observă aşa numitul "efect de acoperiş", datorită căruia liniile multipleţilor se abat de la simetria ideală dată de regula triunghiului lui Pascal, liniile interioare multipleţilor crescând în intensitate în detrimentul celor exterioare.

Pentru descrierea sistemelor de protoni ase foloseşte următoarele notaţii:

– Nucleele echivalente se desemnează cu litere majuscule având ca indice numărul de protoni echivalenţi: A_2, A_3, B_3 etc. Echivalenţă chimică este determinată de vecinătăţi chimice identice; protonii echivalenţi chimic sunt izocroni (dau rezonanţa la aceeaşi frecvenţă); echivalenţa magnetică include echivalenţa chimică şi implică, în plus, egalitatea constantelor de cuplaj între protonii consideraţi şi toţi protonii din moleculă. Doi protoni pot fi echivalenţi chimic fără a fi echivalenţi magnetic. Astfel în 3,5 diclor toluen protonii din poziţiile 2 şi 6 sunt echivalenţi chimic , dar nu sunt echivalenţi magnetic deoarece $J_{23} \neq J_{63}$În această situaţie protonii se notează cu aceeaşi literă diferenţierea făcându-se prin superscript: A A', B B' etc.

– Seturile de nuclee neechivalente slab cuplate se desemnează prin litere majuscule din domenii diferite ale alfabetului: $A_2 X_3$, $A_3 M_2 X_2$ etc.

– Seturile de nuclee neechivalente puternic cuplate se desemnează prin litere majuscule acelaşi domenii al alfabetului: $A_2 B_3$, AB_2 etc.

IV.1.5 Aplicaţii

1. Sa se caracterizeze spectrele RMN ale compuşilor care conţin grupările:
   a. $CH_3 - CH_2 -$; b. $CH_3 - CH_2 - CH_2 -$; c. $CH_3 - \underset{|}{CH} - CH_3$

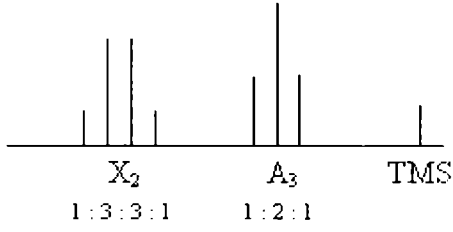
Rezolvare:

a. Gruparea etil $CH_3 - CH_2 -$ prezintă două tipuri de protoni echivalenţi şi va da un spectru RMN de tip A_3X_2
   - Semnalul protonilor A_3 (protonii grupării metil) va fi scindat în trei semnale, în raportul de intensitate 1:2:1 datorită interacţiei cu cei doi protoni X_2 vecini ai grupării metilen

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

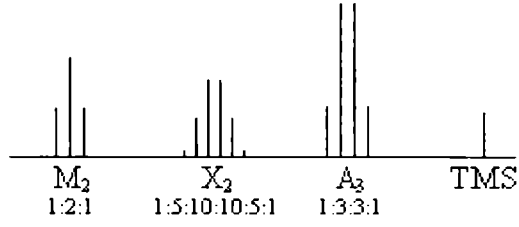
- Semnalul protonilor X_2 (protonii grupării metilen) va fi scindat în patru semnale, în raportul de intensitate 1:3:3:1 datorită interacției cu cei trei protoni A_3 vecini ai grupării metil;
- Curba integrală va prezenta doua trepte în raportul de înălțimi h (A_3):h(X_2) = 3:2;
- Presupunând că gruparea etil este separată de moleculă printr-un heteroatom mai electronegativ decât atomul de carbon (exemple: dietil eterul, acetat de etil, dietil amină etc.) protonii X_2 vor fi dezecranați față de cei A_3;

$CH_3 - CH_2 -$
A X



b. Gruparea propil $CH_3 - CH_2 - CH_2 -$ prezintă trei tipuri de protoni echivalenți și va da un spectru RMN de tip $A_3X_2M_2$
- Semnalul protonilor A_3 (protonii grupării metil) va fi scindat în trei semnale, în raportul de intensitate 1:2:1 datorită interacției cu cei doi protoni X_2 vecini ai grupării metilen
- Semnalul protonilor X_2 (protonii grupării metilen centrală) va fi scindat în șase semnale, în raportul de intensitate 1:5:10:10:5:1 datorită interacției cu cei cinci protoni cvazi-echivalenți ai grupării metil (A_3) și ai grupării metilen vecine (M_2), constantele de cuplaj J_{XA} și J_{XM} fiind aproximativ egale;
- Semnalul protonilor M_2 (protonii grupării metilen extremă) va fi scindat în trei semnale, în raportul de intensitate 1:2:1 datorită interacției cu cei doi protoni X_2 vecini ai grupării metilen centrale;
- Curba integrală va prezenta trei trepte în raportul de înălțimi h (A_3):h(X_2):h(M_2) = 3:2:2;
- Poziționarea semnalelor va fi $\delta_{A_3} < \delta_{X_2} < \delta_{M_2}$

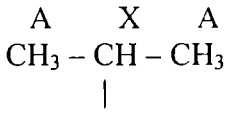
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$
A X M

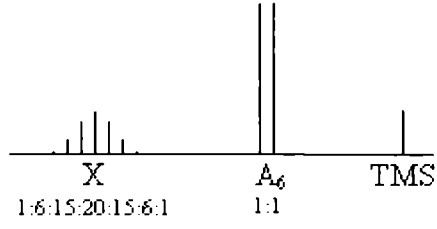


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c. Gruparea izopropil $CH_3 - \underset{|}{CH} - CH_3$ prezintă două tipuri de protoni echivalenți și va da un spectru RMN de tip A_6X

- Semnalul protonilor A_6 (protonii grupărilor metil) va fi scindat în două semnale, în raportul de intensitate 1:1 datorită interacției cu protonul X vecin, al grupării metin;
- Semnalul protonului X (protonul grupării metin) va fi scindat în șapte semnale, în raportul de intensitate 1:6:15:20:15:6:1 datorită interacției cu cei șase protoni vecini, echivalenți, A_6 ai celor două grupări metil;
- Curba integrală va prezenta doua trepte în raportul de înălțimi h (A_6):h(X) = 6:1;
- Poziționarea semnalelor va fi $\delta_{A_6} < \delta_X$





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2 Spectrometria în infraroşu (IR)

Spectrometria IR, reprezintă una dintre metodele de bază ale analizei structurale, alături de spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară pe care o completează.

Domeniul infraroşu al spectrului electromagnetic este plasat, după cum este arătat şi în Figura IV.1, între regiunea microundelor şi regiunea vizibilă, fiind cuprins în intervalul lungimilor de undă 0,8 – 200 μm. Acest domeniu corespunde din punct de vedere energetic tranzițiilor între nivelele de vibrație ale moleculelor. Regiunea 2,5 – 15 μm reprezintă domeniul *infraroşu* propriu-zis şi prezintă o importanță deosebită pentru analiza structurală organică. Regiunile extreme constituie *infraroşul apropriat* (0,8 – 2,5 μm), respectiv *infraroşu îndepărtat* (15 – 200 μm), domenii mai puțin explorate în tehnica spectroscopică, dar care în anumite cazuri pot fi de interes în elucidarea structurilor moleculare.

Poziția benzilor de absorbție este indicată prin lungimea de undă (λ) exprimată în micrometrii (μm), dar mai frecvent prin numărul de undă ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) în cm^{-1}; trebuie menționat că se vorbeşte în mod curent despre "frecvența" unei vibrații din spectru exprimată în cm^{-1}, fiind vorba în realitate de numărul de undă $\bar{\nu}$ asociat vibrației respective.

IV.2.1 Moduri normale de vibrație. Reguli de selecție

Vibrația atomilor într-o moleculă poliatomică, aparent, pare o mişcare dezordonată, dar se poate arăta ca ea este rezultatul compunerii mai multor deplasări liniare şi în fază ale nucleelor, care vor trece simultan prin pozițiile lor de echilibru şi prin pozițiile extreme. Asemenea vibrații speciale constituie aşa numitele *moduri normale de vibrație*, al căror număr este dat de numărul gradelor de libertate de vibrație. Pentru o moleculă cu N atomi numărul total de grade de libertate este 3N; din acest număr dacă se scad trei grade de libertate asociate mişcării de translație de a lungul celor trei direcții şi trei grade de libertate pentru mişcarea de rotație în jurul celor trei axe de rotație pentru moleculele neliniare, respectiv doua pentru cele liniare (rotația în jurul axei interatomice având momentul de inerție nul) se obțin 3N-6, respectiv 3N-5 grade de libertate de vibrație.

Mişcarea de vibrație este cuantificată, fiecărui mod normal de vibrație fiindu-i asociată o energie determinată de un număr cuantic de vibrație propriu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(n_{v_i}). Într-o primă aproximație energia unui nivel molecular de vibrație va fi dată de suma celor 3N-6 (3N-5) energii.

Nivelele de energie de vibrație se pot clasifica în funcție de valorile pe care le au numerele cuantice de vibrație în:

– nivele de zero, în care toate numerele cuantice sunt nule;

– nivele fundamentale în care un singur număr cuantic este egal cu unitatea, celelalte numere cuantice fiind nule;

– nivele armonice în care un singur număr cuantic este mai mare ca unitatea, restul fiind nule;

– nivele de combinație, în care mai mult de un singur număr cuantic are valoarea diferită de zero

Tranzițiile între doua nivele de vibrație, însoțite de tranziții între diferitele nivele de rotație conduc la benzi de absorbție, care constituie un spectru caracteristic fiecărui compus. Deci spectrele IR ale moleculelor poliatomice nu vor fi spectre de vibrație pure, ci spectre de vibrație-rotație; de aceea aceste spectre nu au caracter de spectre de linii, vor fi spectre de benzi cu structură fină şi de cele mai multe ori se va înregistra doar anvelopa acestei structuri.

Aceste tranziții sunt permise numai cu respectarea anumitor reguli de selecție. Astfel tranziție este permisă numai daca un singur număr cuantic de vibrație n_{v_i}, asociat modului normal de vibrație i , variază cu ± 1, toate celelalte numere cuantice rămânând constante; cu alte cuvinte la o tranziție participă un singur mod normal de vibrație.

Intensitatea benzilor de absorbție implicând aceste tranziții depinde de modificarea momentului de dipol datorată vibrației. Un mod normal de vibrație va fi activ în infraroşu, numai dacă acest modul normal de vibrație duce la variația momentului de dipol al moleculei. Dacă din motive de simetrie variația momentului de dipol este nulă, tranziția care implică acel mod de vibrație este interzisă în infraroşu.

Regula de selecție $\Delta n_v = \pm 1$, corespunde oscilatorului armonic şi frecvența cuantei absorbite ar fi egală cu frecvența proprie de vibrație.

Cum la temperatura camerei majoritatea moleculelor se găsesc pe nivelul de zero, datorită acestei reguli de selecție, singurele benzi observabile ar trebui sa implice numai tranziții de pe nivelul de zero pe nivelele fundamentale, cuanta absorbită corespunzând vibrațiilor fundamentale.

In spectrele IR apar însă şi benzi suplimentare, care nu mai sunt datorate vibrațiilor fundamentale. Astfel se pot observa armonicele frecvențelor fundamentale, benzi de combinație şi benzi de rezonanță Fermi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Armonicele frecvențelor fundamentale apar la valori ale frecvențelor ce sunt multiplii întregi ai celei fundamentale; dintre acestea prima armonică conduce la o bandă de absorbție relativ intensă și care poate fi ușor depistată în spectru. Pe măsură ce se trece la armonicele superioare intensitatea scade apreciabil. Încălcarea regulii de selecție reflectă un caracter anarmonic al vibrației, caz în care sunt permise și variații ale numărului cuantic diferite de unitate.

Benzile de combinație sunt relativ slabe și apar la frecvențe care reprezintă suma sau diferența a doua sau mai multe frecvențe fundamentale.

Benzile de rezonanță Fermi apar când două nivele vibraționale aparținând la moduri de vibrație diferite (fundamentale, armonice sau de combinație) pot avea accidental aproximativ aceeași energie, rezonanța dintre ele producând perturbarea acestor nivele energetice. Rezultatul va consta fie într-o mărire a intensității armonicei sau benzii de combinație, fie în apariția a două benzi.

IV.2.2 Clasificarea vibrațiilor. Vibrații caracteristice.

În funcție de modificările ce apar în moleculă, cele 3N-6 moduri normale de vibrație pot sa fie: vibrații de valență (stretching) caracterizate prin variația lungimii de legătură, notate cu ν și vibrații de deformare (bending) care duc la modificarea unghiului de valență, notate cu δ.

Vibrațiile de valență și cele de deformare se pot clasifica după simetrie, și gradul de localizare.

Clasificarea după simetrie se face conform teoriei grupurilor punctuale de simetrie și permite stabilirea apartenenței fiecărui mod de vibrație la una din reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie de care aparține molecula; aceasta permite sa se stabilească dacă un mod de vibrație este sau nu activ în infraroșu.

În cadrul unui anumit mod de vibrație, atomii moleculei execută mișcări de vibrație, cu amplitudini diferite, în jurul poziției de echilibru; în unele cazuri amplitudinile anumitor atomi sunt extrem de mici și aceștia pot fi considerați practic imobili. În funcție de numărul atomilor antrenați în vibrație, deci după gradul lor de localizare, vibrațiile moleculelor poliatomice se pot clasifica în vibrații delocalizate și vibrații localizate

Într-o vibrație delocalizată, atomii moleculei sunt antrenați în vibrație cu amplitudini comparabile, astfel ca întreaga moleculă sau majoritatea atomilor vibrează. Benzile de absorbție corespunzătoare unor astfel de vibrații nu sunt caracteristice, sunt dificil de atribuit și nu sunt importante în determinarea structurii moleculare. Astfel, vibrațiile unei catene de atomi de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

carbon, liniare sau ciclice, prezintă un caracter delocalizat şi apar în toţi compuşii organici. Nu acesta este cazul vibraţiilor localizate pe anumiţi atomi ai diferitelor grupări funcţionale. Aceste vibraţii vor fi puţin influenţate de restul moleculei, devenind astfel caracteristice grupărilor funcţionale respective şi ajutând în elucidarea structurilor moleculare.

Apariţia acestor vibraţii de grup se datorează fie diferenţelor mari de masă între atomii grupării respective, fie unor constante de forţă mult diferite între atomii ce formează gruparea respectivă şi între ceilalţi atomi din moleculă.

Dacă în cazul maselor şi constantelor de forţă aproximativ egale, energia de vibraţie se repartizează uniform între legături, dând naştere unei vibraţii de ansamblu, delocalizate, în cazul maselor şi constantelor de forţă net diferite, există un mare grad de localizare a energiei pe legătura sau legăturile grupării respective, vibraţia devenind caracteristică.

În cazul vibraţiilor atomilor aparţinând unei legaturi chimice (C – H, N – H, C – O , C – X, O – H, etc.) frecvenţa caracteristică este dată, într-o primă aproximaţie, de legea Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(IV.13)}$$

Poziţionarea în spectru a benzii corespunzătoare unei anumite legături este determinată atât de constanta de forţă k, cât şi de masa redusă μ a celor doi atomi.

Constanta de forţă depinde atât de tăria legăturii chimice cât şi de tipul vibraţiei, constanta fiind cu atât mai mare cu cât legătura este mai puternică. De asemenea vibraţiile de valenţă au constanta de forţă mai mare decât cea de deformare:

$$k_{c-c} < k_{c=c} < k_{c\equiv c} \qquad k_{\delta_{CH_2}} < k_{\nu_{CH_2}}$$

$$\nu_{c-c} < \nu_{c=c} < \nu_{c\equiv c} \qquad \nu_{\delta_{CH_2}} < \nu_{\nu_{CH_2}} \qquad \text{(IV.14)}$$

$$1000 \quad 1600 \quad 2100 \ cm^{-1} \qquad 1470 \quad 2850 \ cm^{-1}$$

Pe de altă parte frecvenţele de vibraţie vor fi cu atât mai mari cu cât masa redusa μ va fi mai mică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	C – H	N – H	O – H	C – C	C – Cl		
μ	0.923	0.933	0.941	6	8,968	uam	(IV.15)
ν	2900	- - - -	3300	1000	700	cm^{-1}	

Vibrațiile caracteristice de valență se pot clasifica după simetrie în vibrații simetrice şi asimetrice, cele asimetrice având constanta de forță mai mare deci şi frecvență mai mare; la rândul lor vibrațiile de deformare pot fi în plan sau în afara planului în cazul grupărilor plane, sau simetrice şi asimetrice în cazul grupărilor neplanare formate din mai mulți atomi (CH_3, NH_3^+, etc.). Astfel în Figura IV.7 şi IV.8 sunt prezentate vibrațiile de valență şi de deformare ale grupărilor CH_2, respectiv CH_3.

În gruparea CH_2 sunt posibile două vibrații de valență şi patru de deformare. Vibrațiile de valență sunt simetrice, ν_s şi asimetrice, ν_{as}, după cum cei doi atomi de hidrogen oscilează în fază sau contrafază. Vibrațiile de deformare în plan sunt vibrațiile de forfecare δ_s (scissoring), care duc la modificare unghiului şi de legănare δ_r (rocking) în plan, fără modificarea acestui unghi. Vibrațiile în afara planului grupării CH_2 sunt de legănare în fază deasupra şi dedesubtul planului δ_w (wagging) şi de torsiune δ_t (twisting).

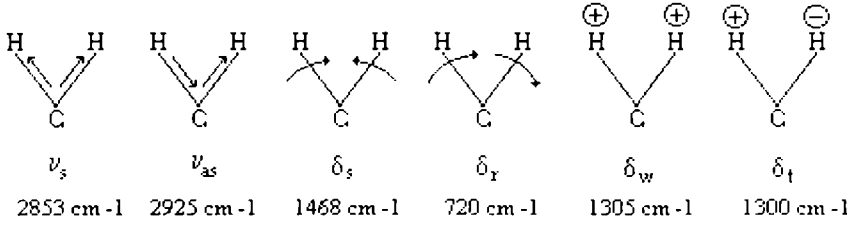


Figura IV.7 Modurile de vibrație ale grupării metilen

În vibrația de valență simetrică ν_s a grupării metil, cele trei legături C – H se alungesc şi contractă în fază, în timp ce în cea asimetrică ν_{as} în timp ce două legături se alungesc, a treia se contractă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

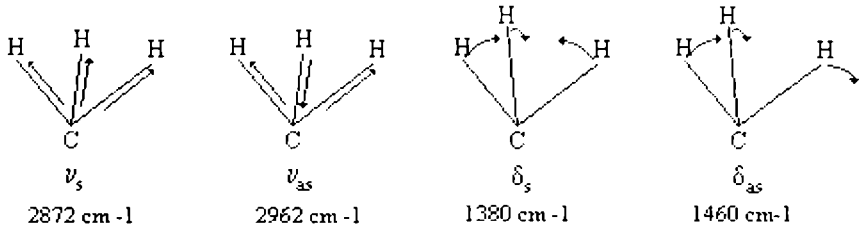


Figura IV.8 Modurile de vibrație ale grupării metil

În gruparea metil sunt posibile doar două vibrații de deformare (bending), una simetrică δ_s, în care cei trei atomi de hidrogen se apropie simultan de axa grupării şi cealaltă asimetrică δ_{as}, când doi atomi de hidrogen se apropie, iar cel de al treilea se depărtează.

Există vibrații în care diferite legături chimice vibrează simultan având frecvențe apropiate ca valoare; benzile de absorbție corespunzătoare vor prezenta un caracter hibrid, ponderea fiecărei vibrații fiind determinată de amplitudinea lor relativă. Benzile hibride apar de exemplu în cazul spectrelor amidelor, alcoolilor, esterilor, etc. Astfel, în cazul amidelor, vibrația de întindere a grupării carbonil (1597-1672 cm^{-1}) este cuplată cu vibrația de valență a legăturii C – N şi cu cea de deformare în plan a legăturii N – H în proporție de 80%, 10% şi respectiv 10%. Caracterul hibrid al benzilor nu presupune existența efectivă a frecventelor asociate vibrațiilor respective; acestea au, în general, caracter de vibrații de grup dar din punct de vedere pur calitativ ele pot fi descrise ca amestecuri de vibrații ale atomilor diferitelor legături.

Dacă în moleculă doua grupări identice sunt apropiate, ca de exemplu cele două grupări carbonil prezente în anhidridele acizilor carboxilici, vibrațiile celor două grupări se cuplează şi are loc o despicare a benzii. Frecvențele celor două benzi corespund unor vibrații simetrice în fază şi a respectiv a unor vibrații în contra fază.

IV.2.3 Aplicații ale spectrometriei IR în chimia organică

Spectrometria în infraroşu îşi găseşte cea mai largă întrebuințare în domeniul chimiei organice, nu numai în determinarea structurilor moleculare, dar şi în elucidarea mecanismelor de reacție, în studiul cineticii de reacție şi a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

echilibrelor chimice. Spectroscopia IR oferă în acelaşi timp metode eficiente în controlul purităţii unor substanţe organice, precum şi dozarea acestora.

În interpretarea spectrelor IR foarte importantă este poziţia, intensitatea şi forma benzilor de absorbţie care pot da informaţii preţioase cu privire la tipurile de legături şi grupări funcţionale existente în moleculă, la efectele electronice, sterice, polare, care se manifestă în cadrul structurii moleculare sau în cadrul interacţiilor intermoleculare, la puritatea şi concentraţia unui compus într-un amestec.

Datorită marii complexităţi a spectrelor IR ale moleculelor poliatomice, atribuirea şi interpretarea majorităţii benzilor din spectru nu este posibilă din punct de vedere teoretic; aceasta nu scade din valoarea spectroscopiei IR în elucidarea structurii moleculare, deoarece extrem de vastul material experimental a condus la alcătuirea unor baze de date, punându-se în acest fel bazele unei spectrometrii empirice în infraroşu. Studierea spectrelor IR au condus la concluzia că, exceptând antipozii optici, nu există compuşi organici care să aibă spectre IR identice; aceasta înseamnă că identitatea a două substanţe chimice poate fi stabilită pe baza identităţii spectrelor lor IR.

Domeniul spectral sub 1500 cm^{-1} reprezintă aşa numita regiune a „amprentei digitale" (fingerprint region) şi este regiunea care serveşte la stabilirea identităţii unui compus chimic, deşi atribuirea benzilor din această regiune este de cele mai multe ori dificilă, dacă nu imposibilă.

Obţinerea informaţiilor cu privire la structura compuşilor organici se bazează pe corelarea empirică a prezenţei în spectru a anumitor benzi de absorbţie, corespunzătoare unor frecvenţe caracteristice, cu prezenţa în moleculă a fie a unor grupări funcţionale, fie a unor tipuri de legături.

Prezenţa simultană în spectru a mai multor frecvenţe caracteristice indică de cele mai multe ori, fără nici un dubiu, tipul compusului chimic. Corelarea acestor informaţii cu informaţiile furnizate de alte tipuri de spectre cum ar fi, în primul rând, cele de rezonanţă magnetică nucleară (RMN), dar şi cele de masă sau electronice (UV-VIS), conduc în final la elucidarea structurii moleculare şi identificarea compusului.

Astfel existenţa în spectru o unei benzi caracteristice, îngustă, intensă, în regiunea 1700 cm^{-1}, indică prezenţa în moleculă a unei grupări carbonil. Această bandă poate fi cu greu confundată şi se datorează vibraţiei de valenţă $\nu_{C=O}$ a grupării carbonil prezentă atât în compuşii carbonilici (aldehide şi cetone), cât şi în acizii carboxilici, anhidride şi esteri. Faptul că banda apare într-un domeniu în care nu se suprapune cu alte benzi, îi conferă acesteia o valoare analitică deosebită. Poziţia benzii poate fi influenţată nu numai de tipul funcţiunii organice, ci şi de geometria moleculară, efecte sterice, efecte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electronice, efecte de conjugare, prezența anumitor substituenți în moleculă, de natura solventului sau de prezența legăturilor de hidrogen.

Indiferent de influența acestor parametri, prezența în spectru a unei benzi la 2720 cm^{-1} datorată vibrației de valență a legăturii C – H aldehidice, împreună cu banda atribuită grupării carbonil constituie o dovadă spectroscopică a existentei în moleculă a unei grupări aldehidice.

Acizii carboxilici vor prezenta pe lângă banda $\nu_{C=O}$, o bandă caracteristică grupării O – H ; datorită prezenței legăturilor de hidrogen, banda grupării hidroxil are o forma caracteristică în funcție de concentrație: pe lângă banda îngustă datorată grupărilor O – H libere, neasociate, în zona 3500-3570 cm^{-1}, prezentă la diluții mari în solvenți nepolari, vibrația caracteristica grupărilor O – H asociate prin legături de hidrogen se manifestă printr-o bandă largă (datorită suprapunerii benzilor corespunzătoare diferitelor grade de asociere) în domeniul 2500-3000 cm^{-1}.

In cazul anhidridelor lipsa benzii caracteristice grupărilor O – H este însoțită de o despicare a benzii carbonil, despicare datorată prezenței în moleculă, a doua grupări carbonil, care prin cuplare pot vibra în faza sau fază contrară.

Prezența în spectru a două benzi relativ înguste deosebit de intense în zona 1000-1300 cm^{-1} atribuite legăturilor C – O şi O – R din gruparea esterică, împreună cu banda grupării carbonil va fi caracteristică esterilor.

Informațiile privind structura moleculară se pot obține atât prin consultarea unor tabele de frecvențe caracteristice, fie prin folosirea unor programe specializate care fac o analiză a spectrului şi prin compararea cu spectrele şi datele găsite în baza de date, oferă alternative cu diferite ponderi de probabilitate privind structura moleculară.

Un loc deosebit în analiza structurală organică îl reprezintă, prin intermediul spectrometriei IR, studiul legaturilor de hidrogen şi al echilibrelor chimice, cum ar fi tautomeria enol-cetonă, lactim-lactamă ,sau amino-imino.

Datorită faptului că vibrația de valență a grupării hidroxil din compuşii hidroxilici prezintă în spectru IR doua benzi de absorbție (Figura IV.9), una poziționată în zona 3600-3650 cm^{-1}, atribuită grupării O - H neasociate, şi o alta, largă, în domeniul 3200-3400 cm^{-1}, corespunzătoare grupărilor hidroxil implicate în legături de hidrogen, lărgimea benzii datorându-se diferitelor grade de asociere, studiul benzilor respective aduce contribuții însemnate în determinarea configurației şi conformației compuşilor organici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

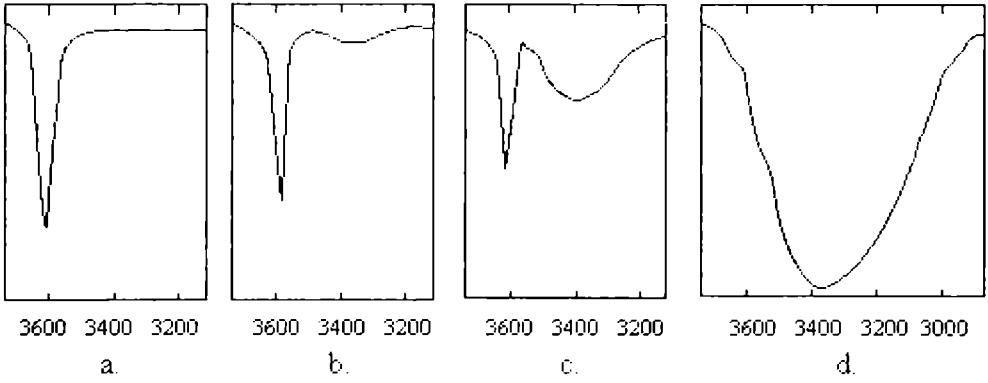


Figura IV.9 Banda atribuită grupării hidroxil neasociate şi asociată prin legături de hidrogen în ciclohexanol: a – soluție 0,03 m în CCl_4; b – soluție 0,05 m în CCl_4; c - soluție 0,08 m în CCl_4; d – film lichid;

În soluții diluate, de solvenți nepolari, când formarea legaturilor de hidrogen este foarte puțin probabilă, în spectru apare doar banda caracteristică vibrației de valență O – H nelegat (Figura IV.9a), pe când în soluții din ce în ce mai concentrate (Figura IV.9b,c), şi în fază solidă, sau în filme de lichid (Figura IV.9d), legăturile de hidrogen se formează cu uşurință şi banda largă caracteristică vibrației de valență a grupării hidroxil asociată devine pregnantă. Se consideră că banda largă, atribuită grupării hidroxil asociată, nu ar fi decât anvelopa unui număr mare de benzi, corespunzătoare diferitelor moduri de asociere ale moleculelor de alcool. Maximul benzii este dependent de concentrație, de natura solventului şi de temperatură. Se pot identifica, în funcție de concentrație, trei tipuri de benzi atribuite hidroxilului liber, asociat în forme dimere şi asociat în forme polimere.

Diferența $\Delta\nu$ dintre frecvența grupării O – H liberă şi asociată este o măsură a tăriei legăturii de hidrogen. În cazul legăturilor de hidrogen intramoleculare, acestea pot fi puse în evidență prin faptul ca nu depind de concentrație, forma si intensitatea benzilor asociate grupării O – H nu se modifică în urma diluției.

Formarea legăturilor de hidrogen duce la scăderea frecvenței vibrațiilor de valență şi la creşterea frecvenței vibrațiilor de deformare, însoțită de o creştere a intensității şi a semilărgimii benzilor. Totodată pot antrena şi activa unele vibrații inactive în IR şi de asemenea conduce la ridicarea degenerării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

anumitor nivele de vibrație cum ar fi, de exemplu, cazul vibrației asimetrice dublu degenerate a grupării N – H din R – NH_2 în prezența unui acceptor de protoni. Un alt efect al formării legăturilor de hidrogen este și perturbarea unor vibrații care nu sunt direct implicate în aceste legături.

Combinațiile care conțin gruparea carbonil și cel puțin un atom de hidrogen în poziție α, pot să se enolizeze ca rezultat al transferului unui atom de hidrogen de la atomul din poziție α la atomul de oxigen carbonilic. Acest proces conduce la stabilirea unui echilibru tautomer, deplasarea într-un sens sau altul depinzând de natura compusului și de efectele electronice care pot conduce la stabilitatea uneia dintre forme.

Existența în diferite forme tautomere reprezintă o caracteristică importantă a compușilor biomoleculari; astfel bazele purinice și pirimidinice pot manifesta două tipuri de tautomerie: lactim – lactamă și amino – imino. Aceste echilibre pot fi puse nu numai în evidentă, dar și caracterizate cu ajutorul spectometriei IR, ceea ce presupune tratarea cantitativă a absorbanței speciilor care participă la astfel de echilibre.

Absorbția radiațiilor IR are loc cu respectarea legii Lambert – Beer:

$$A = \log \frac{1}{T} = \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad \text{(IV.16)}$$

în care A este absorbanța sau extincția sistemului, T transmisia, I_0 intensitatea luminii incidente, I intensitatea luminii transmise, c concentrația soluției, l grosimea stratului soluției în cm, iar ε coeficientul molar de extincție.

Coeficientul molar de extincție sau absorbtivitatea molară este o mărime caracteristică compusului care depinde de lungimea de undă și reprezintă absorbția unei radiații monocromatice la trecerea printr-un strat de soluție de concentrație 1 mol/l și grosime 1 cm. Absortivitățile molare au în mod uzual valori cuprinse între 10 – 100000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

În domeniul soluțiilor diluate în care se efectuează măsurătorile în spectrometria IR, UV și VIS, abaterile de la legea Lambert-Beer sunt nesemnificative.

Pentru determinarea absorbanței, în spectrometria IR se folosesc două metode:

– *metoda măsurării înălțimii peakului* utilizată când absorbanța fondului rămâne nemodificată la o serie de determinări. În acest caz transmisia I și I_0 se măsoară direct la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție (Figura IV.10a) , caz în care absorbanța (IV.16) include și absorbția fondului; prin determinarea absorbanței la diferite concentrații se obține o curbă de etalonare de forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A = f + \varepsilon l \cdot c \qquad \text{(IV.17)}$$

în care f este absorbanța fondului.

Din panta dreptei (IV.17) se poate determina coeficientul molar de absorbție.

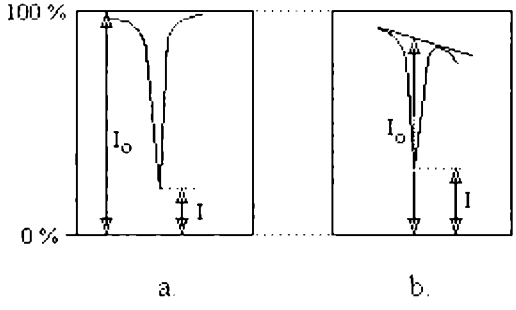


Figura IV.10 Măsurarea intensității benzilor de absorbție în spectrul IR metoda măsurării înălțimii peakului; b. metoda liniei de bază;

– *Metoda liniei de bază* utilizată când absorbanța fondului variază ca urmare a suprapunerii benzilor de absorbție; în acest caz măsurarea transmisiilor se face în raport cu tangenta la baza benzii de absorbție (Figura IV.10b). Erorile care apar în această metodă sunt sistematice şi de aceea se folosesc şi în această metodă curbe de etalonare A=f(c).

IV.3 Spectrometria în ultraviolet şi vizibil (UV-VIS)

Spectrele de absorbție din domeniul vizibil şi ultraviolet implică tranzițiile electronilor între starea fundamentală şi o stare electronică excitată a moleculelor, fiind permise tranzițiile între orbitale moleculare de acelaşi tip şi care au loc cu conservarea spinului electronic ($\Delta S = 0$). Cu alte cuvinte vor fi permise numai tranzițiile între stări de aceeaşi multiplicitate (2S+1), fiind interzise de exemplu tranzițiile singlet-triplet.

Intensitatea benzilor de absorbție depinde de probabilitatea producerii tranzițiilor electronice implicate în absorbția energiei. Pe lângă conservarea spinului, există anumite *reguli de selecție,* tranzițiile permise de aceste reguli conducând la absorbții caracterizate prin coeficienți molari de extincție ε, definiți de relația (IV.16), cu valori cuprinse între 10^4 - 10^5 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, tranzițiile „interzise" având coeficienți molari de extincție cuprinşi între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$1\text{-}10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. De aceea aceste reguli trebuiesc luate în sensul probabilității de tranziție între două stări.

Conform regulilor de selecție sunt interzise tranzițiile între stări care au aceeași simetrie a distribuției electronice. O măsură a variației distribuției sarcinii electronice la trecerea de la starea fundamentală la cea excitată este *momentul de tranziție* , astfel că regula de selecție prevede obligativitatea existenței unui moment de tranziție diferit de zero pentru ca tranziția sa fie admisă. Probabilitatea tranziției, deci și intensitatea benzii de absorbție este proporțională cu pătratul momentului de tranziție.

Majoritatea benzilor de absorbție se datorează unor tranziții în care sunt implicate modificări ale momentului electric de dipol. Momentul de tranziție este caracterizat nu numai prin mărimea dar și prin direcția sa în moleculă, direcție ce trebuie să coincidă cu direcția vectorului electric al radiației excitatoare. În stare gazoasă sau lichidă vor exista în permanență molecule pentru care această condiție este îndeplinită. Dacă se lucrează în stare solidă și se folosește lumină polarizată, datorită poziției fixe a moleculelor se obse5rvă o variație a absorbției în funcție de orientarea vectorului electric (fenomenul de dicroism).

Tipurile de tranziții electronice caracteristice spectrometriei în ultraviolet și vizibil (UV-VIS) sunt prezentate în Figura IV.11 .

Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ au loc la absorbția radiațiilor luminoase din domeniul ultravioletului de vid ($\lambda \sim 180$ nm) domeniu greu accesibil din punct de vedere experimental.

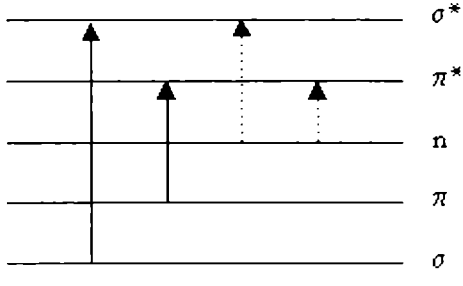


Figura IV.11 Schema tranzițiilor electronice

Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ sunt caracteristice legăturilor delocalizate, benzile corespunzătoare acestor tranziții sunt relativ intense ($\varepsilon_{max} > 10^4$) și sunt puternic influențate de mărimea porțiunii conjugate a moleculei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tranzițiile n → σ* și cele n → π* sunt situate la lungimi de undă mai mari decât benzile σ → σ* , respectiv π → π* și sunt de intensitate mai mică ($\varepsilon_{max} < 10^2$) deoarece corespund la tranziții electronice teoretic interzise. Ele sunt mai puțin influențate de dimensiunea moleculei, orbitalele n, corespunzătoare electronilor neparticipanți, fiind localizate pe heteroatomi.

Deci, numai compușii care au legaturi π vor prezenta benzi de absorbție în UV-VIS.

După cum s-a mai arătat (Figura IV.1) domeniul ultraviolet cuprinde radiații cu lungimi de undă λ variind între 100-380 nm, iar cel vizibil între 380-800 nm. Din punct de vedere practic, al informațiilor ce se pot obține cu privire la structura moleculară, semnificativ este domeniul 180-800 nm, pentru care sunt construite majoritatea spectrofotometrelor. Regiunea ultravioletă este divizată, din motive experimentale, în două porțiuni distincte: *ultravioletul de vid* și *ultravioletul de cuarț*.

Ultravioletul de vid, sau ultravioletul îndepărtat, reprezintă domeniul sub 200 nm , limită sub care oxigenul din aer absoarbe puternic și face imposibile măsurătorile în prezența oxigenului; de aceea se lucrează în atmosferă de gaz inert (azot sau argon).

Ultravioletul de cuarț, sau mai simplu ultravioletul, reprezintă domeniul peste 200 nm; se lucrează cu optică din cuarț care este transparent pentru radiațiile UV, sticla fiind opacă sub 380 nm.

Spectrele electronice sunt cele mai complexe spectre tranzițiile electronice implicând și tranziții între nivele de rotație și vibrație, spectrele având un caracter de bandă.

Absorbția radiațiilor luminoase de către molecule are loc conform legii Lambert-Beer (IV.16), respectată în soluții diluate, în lipsa a interacțiilor intermoleculare.

Poziționarea benzilor de absorbție și intensitatea acestora este influențată atât de natura substituenților (grupărilor funcțională) prezenți în moleculă cât și de solventul în care este dizolvat compusul. Efectele întâlnite sunt:

- Efect batocrom – deplasarea maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mari;
- Efect hipsocrom – deplasarea maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mici;
- Efect hipercrom – creșterea intensității de absorbție;
- Efect hipocrom – scăderea intensității de absorbție;

Aceste efecte sunt prezentate schematic în Figura IV.12.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Substituenții care fac ca absorbția să aibă loc în UV-VIS sunt **grupări cromofore** şi sunt în general grupările cu electroni π care pot interacționa cu sistemul de electroni π din restul moleculei, extinzând în felul acesta delocalizarea: $-NO_2$, -NO, -CHO, -COOH.

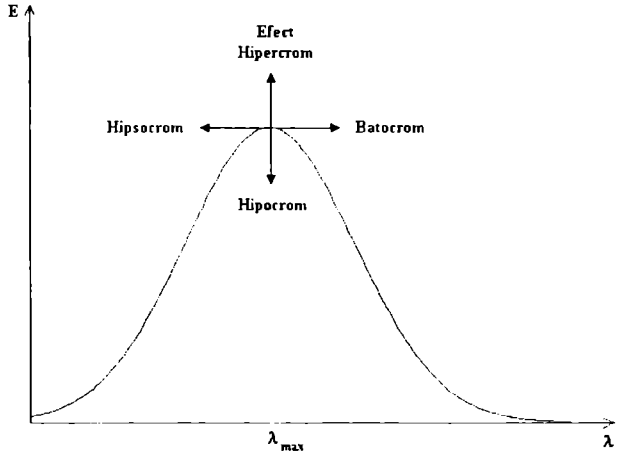


Figura VI.12 Efecte asupra benzilor de absorbție

Substituenții care alături de cromoforii produc atât modificarea poziției cât şi intensitatea absorbției sunt **grupări auxocrome**. Acestea sunt grupări saturate de atomi de tipul -OH, $-NH_2$, -Cl.

Dintre încercările de sistematizare şi clasificare a benzilor de absorbție, deşi nu unanim recunoscută trebuie menționată cea care face următoarele diferențieri:

Benzi R (radicalice) datorită tranzițiilor n → π* a unor grupări nesaturate simple ca > C = O şi $-NO_2$; $\varepsilon_{max} < 100$ fiind benzi „interzise".

Benzi K (conjugate) datorate tranzițiilor π → π* în moleculele nesaturate cu legături conjugate; $\varepsilon_{max} < 10^4$.

Benzi B (benzenoidice) caracteristice moleculelor aromatice şi heteroaromatice; se prezintă ca niste benzi largi cu coeficienți de extincție relativ mici; de exemplu benzenul prezintă o bandă largă, cu tendință vizibilă de structură fină de vibrație în regiunea 230-270 nm cu $\varepsilon_{max} < 230$.

Benzi E (etilenice) ca şi cele B sunt caracteristice tot moleculelor aromatice , fiind atribuite tranyițiilor electronice ale sistemului de trei legături duble etilenice într-o conjugare ciclică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O altă clasificare foloseşte următoarea nomenclatură a benzilor: N → V pentru tranziţiile de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, N → A sau N → Q pentru cele $n \rightarrow \pi^*$ şi N → B pentru cele $n \rightarrow \sigma^*$.

Spectrele UV ale compuşilor aromatici se diferenţiază net de cele ale polienelor, datorită conjugării specifice stării aromatice.

Benzenul absoarbe în UV la lungimile de undă 184nm (banda E_1, $\varepsilon_{max} = 60000$), 203nm (banda E_2, $\varepsilon_{max} = 7400$) şi 254nm (banda B, $\varepsilon_{max} = 220$) banda caracteristică de tip B fiind cea de la 254nm. Această bandă este deplasată batocrom la introducerea unor substituenţi ca NH_2, OH, NO_2, NO, CHO, COOH, etc. în nucleul benzenic datorită conjugării electronilor π sau a celor neparticipanţi cu electronii π ai nucleului aromatic. Astfel banda de tip B este situată la 270nm la fenol şi la 280nm în anilină, benzaldehidă şi nitrobenzen.

Introducerea celui de al doilea substituent conduce la o accentuare a deplasării batocromice a benzilor $\pi \rightarrow \pi^*$, astfel încât la o serie de benzeni substituiţi acestea sunt situate în regiunea vizibilă a spectrului. Deplasări în acelaşi sens se constată şi la benzile corespunzătoare tranziţiilor $n \rightarrow \pi^*$.

Benzile de absorbţie din spectrele electronice sunt influenţate în poziţie, intensitate şi semilăţime de solventul folosit. Efectul de solvent este direct legat de gradul de interacţine dintre solvent şi solvit, modificările din spectre putând fi puse pe seama interacţiilor dipol – dipol, a formării legăturilor de hidrogen sau a formării compuşilor cu transfer de sarcină.

Deplasările benzilor electronice datorită efectelor de solvent se explică prin solvatarea diferită a stării fundamentale şi a celei excitate, ca rezultat al diferenţei în distribuţia de sarcină în cele două stări. O deplasare batocromă este cauzată după cum se vede în Figura IV.13 de o mai mare solvatare a stării excitate în comparaţie cu cea fundamentală, pe când o deplasare hipsocromă este urmarea unei solvatări mai mari a stării fundamentale.

Efectul de solvent poate fi folosit la determinarea tipului de tranziţie electronică întrucât benzile $\pi \rightarrow \pi^*$ se deplasează batocrom cu creşterea polarităţii solventului în timp ce benzile $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează hipsocrom la trecerea de la un solvent nepolar la unul polar (Figura IV.13). Solvatarea puternica a nivelelor n se datorează interacţiei puternice între dipolii solventului şi electronii neparticipanţi puternic localizaţi pe heteroatomi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

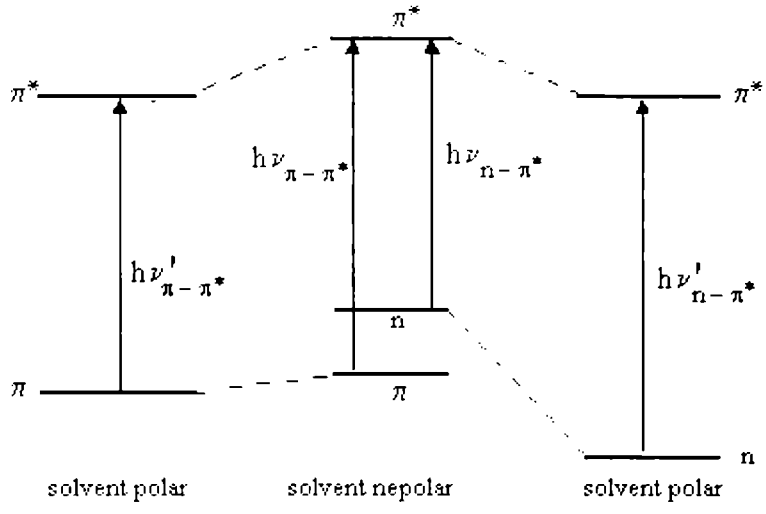


Figura IV.13 Modificarea energiei de excitare datorită efectului de solvent: $h\upsilon_{\pi-\pi} < h\upsilon_{\pi-\pi}$; $h\upsilon_{n-\pi} > h\upsilon_{n-\pi}$

Spectrele electronice UV – VIS deşi mai puţin caracteristice, oferind informaţiile generale privind structura moleculară a compuşilor, referitoare la prezenta sau absenţa în moleculă a unor grupări cromofore, joacă totuşi un rol important în studiul şi elucidarea structurii compuşilor organici. Comparativ cu spectrometria IR şi RMN, spectrometria UV-VIS are o aplicabilitate mult mai restânsă; cu ajutorul spectrelor electronice se pot obţine informaţii cu privire la natura cromoforilor şi la poziţia lor relativă faţă de alte elemente structurale, se pot trage concluzii cu privire la stereochimia moleculelor, la existenţa legăturilor de hidrogen, a efectelor de conjugare, la influenţa solvenţilor. Pe baza comparării a numeroase spectre a unor serii de structuri similare s-a dezvoltat o spectrometrie UV-VIS empirică, ce oferă o serie de informaţii cu caracter general privind natura compuşilor.

Marele avantaj şi aport al spectroscopiei UV-VIS este acela ca oferă o metodă comoda, dar în acelaşi timp modernă şi performantă, ce se dovedeşte de a fi de o mare utilitate în studiile analitice, în studiul vitezelor de reacţie şi a echilibrelor chimice, în elucidarea mecanismelor de reacţie şi al interacţiilor intermoleculare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.4 Spectrometrie de emisie

Spectrele de fluorescență și fosforescențăm sunt situate în domeniul spectral UV- VIS. Cele două tipuri de spectre diferă prin mecanismul de producere. Prin absorbție de energie moleculele trec din starea electronică fundamentală, de regula o stare singlet S_0, pe un nivel electronic superior S_1, S_2, ... (Figura .IV. 14).

In aceste stări moleculele pot suferi procese neradiative rapide (10^{-15}s) numite conversii interne (**C.I**) prin care ajung pe primul nivel de vibrație al primului nivel electronic excitat S_1. Timpul de viață în această stare este de ordinul 10^{-9} – 10^{-8}s. Și din această stare moleculele pot suferi procese neradiative însoțite în unele cazuri și de procese radiative de emisie de energie, sub forma radiației de fluorescență, în urma cărora moleculele trec radiativ pe diferite nivele vibraționale ale stării fundamentale. Deci procesul de emisie radiativă este un proces ce trebuie să fie competitiv cu procesele neradiative, care de regulă sunt mult mai eficiente.

În cazul în care radiația de fluorescență poate fi observată, indiferent de frecvența radiației absorbite (ν_{abs}), spectrul de fluorescență va consta dintr-o banda de fluorescență poziționată la frecvențe mai mici decât cele absorbite (ν_f) și se datorează tranzițiilor radiative $S_1 \rightarrow S_0$, între cele două stări de singlet.

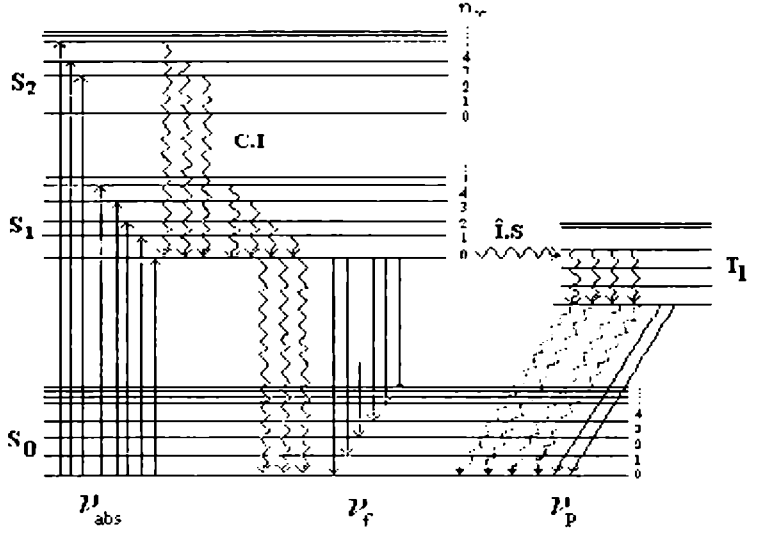


Figura IV.14 Mecanismul emisiei de fluorescență ν_f și fosforescență ν_p

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din Figura IV.14 se observă că numai tranziția 0 – 0 conduce la aceeași frecvență atât în absorbție cât și în emisie, iar componentele vibraționale ale benzii de fluorescență corespund la frecvențe mai mici decât cele ale benzii de absorbție.

Acest fapt explică legea empirică a lui Stokes conform căreia lungimile de undă ale radiației de fluorescență sunt mai mari decât cea a radiației excitatoare. În unele cazuri se poate observa și radiația de fluorescență anti-Stokes, cu frecvență mai mare decât cea absorbită, datorată absorbției de către molecule aflate pe nivele de vibrație superioare ale stării S_0 și revenirea pe nivelul de zero. De asemenea se observă că, dat fiind relativa similitudine a distribuției moleculelor pe nivelele de vibrație ale stărilor S_0 și S_1, componentele vibraționale ale spectrului de fluorescență se prezintă aproximativ ca imaginea în oglindă a celor din spectrul de absorbție.

Emisia de fosforescență a moleculelor, spre deosebire de emisia de fluorescență, continuă și după îndepărtarea sursei de excitare. Această emisie este caracterizată prin implicarea unor stări excitate cu timp de viață mult mai mari , de ordinul a 10^{-4} s până la câteva secunde, fiind datorată unor tranziții $T_1 \rightarrow S_0$, interzise de regula de selecție privind conservarea spinului. Stare de triplet T_1 nu poate fi atinsă prin excitare directă, tranziția $S_0 \rightarrow T_1$ fiind de asemenea interzisă de aceeași regulă, dar poate fi atinsă în urma unui proces neradiativ de încrucișare de sisteme (intersystem crossing), datorat intersecției suprafeței de energie potențială a stării de singlet S_0, cu suprafața de energie potențială a stării T_1, prin contribuția nivelelor vibraționale corespunzătoare acestei stări (**Î.S** în Figura IV.14).

Tranziția radiativă $T_1 \rightarrow S_0$ fiind interzisă, moleculele ajung, de regulă, în stare fundamentală S_0 prin procese neradiative, astfel că probabilitatea unui proces radiativ este foarte mică, fenomenul de fosforescență fiind un proces mult mai puțin întâlnit decât cel de fluorescență.

Datorită faptului că stare de triplet este inferioară energetic stării de singlet, radiația de fosforescență va fi deplasată spre frecvențe mai mici decât cele corespunzătoare radiației de fluorescență.

Prin randament de emisie (de fosforescență sau fluorescență) Φ se înțelege raportul între numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbiți de substanță:

$$\Phi = \frac{\text{Nr. fotoni emiși}}{\text{Nr. fotoni absorbiți}} \qquad \text{(IV.18)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorită proceselor de dezactivare (stingere) neradiative acest randament este întotdeauna subunitar.

O serie de factori cum ar fi temperatura, concentrația, prezența unor impurități pot duce la micșorarea randamentului de emisie. Astfel, în cazul fluorescenței, stingerea fluorescenței prin mărirea concentrației, denumită autostingere, se datorează fie unor procese de emisie urmată de absorbția radiației de către molecule aflate în stare fundamentală, fie unor asocieri moleculare.

Micșorarea randamentului de fluorescență datorită prezenței unor substanțe străine are loc ca urmare a unui transfer de energie de la molecula excitată la "impuritate". Impuritatea poartă denumirea de stingător și eficiența stingerii depinde de concentrația sa. Dacă Φ este randament de fluorescență în absența stingătorului și Φ_Q în prezența sa, este valabilă ecuația liniară a lui Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi}{\Phi_Q} = 1 + k\tau[Q] \qquad \text{(IV.19)}$$

unde: [Q] este concentrația stingătorului, τ este timpul de viață a speciei fluorescente, iar k este constanta de viteză a reacției de stingere.

În cazul în care stingătorul nu modifică spectrul de emisie, randamentul de fluorescență este proporțional cu intensitatea fluorescenței, iar ecuația (IV.19) se scrie:

$$\frac{I}{I_Q} = 1 + k\tau[Q] \qquad \text{(IV.20)}$$

Dacă stingerea urmează un mecanism de transfer de energie controlat de difuzie, constanta de difuzie k poate fi calculată conform ecuației;

$$k = \frac{8RT}{3000\eta} \qquad \text{(IV.21)}$$

unde η este vâscozitatea solventului (în Poise).

Reprezentarea grafică a raportului I / I_Q funcție de [Q] , permite ca din panta dreptei obținute (tg α = k τ) să se determine timpul de viață τ al speciei excitate.

Se poate înregistra eficacitate procesului de excitare, prin înregistrarea variației intensității emisiei de fluorescență, în funcție de lungimea de undă a radiației de excitare. Se obține în felul acesta spectrul de excitare, care este similar cu cel de absorbție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Emisia de fluorescență poate fi folosită și în determinările analitice, fiind o metoda mult mai sensibilă decât absorbția, coborând limita inferioară a determinărilor de concentrație în domeniul 10^{-5} mol/l.

Emisiei de fluorescență este de un real folos în punerea în evidență și studierea interacțiilor intermoleculare, dar și în determinarea unor proprietăți a stărilor excitate, precum ar fi variația aciditații și a momentului de dipol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. I.G. Murgulescu, *Introducere în Chimie Fizică, vol I.1, Atomi. Molecule.Legătură chimică*, Ed. Academiei RSR, Bucureşti, 1976.
2. I.G. Murgulescu, V. Em. Sahini, *Introducere în Chimie Fizică, vol I.2, Structura şi proprietăţile moleculelor,* Ed. Academiei RSR, Bucureşti, 1978
3. I. Cădariu, *Chimie Fizică, vol. 1, Structura atomului şi a moleculei,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
4. I.Zsako, *Chimie Fizică, Structura atomilor şi a moleculelor,* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1973.
5. V. Em. Sahini, Mihaela Hillebrand, *Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii,* Ed. Academiei RSR, Bucureşti,1985.
6. H.Eyring, *Quantum Chemistry,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
7. T. Schlick, *Molecular Modeling and Simulations,* Springer-Verlag, New York, Inc., 2002.
8. *HyperChem Computational Chemistry*, Hzpercube, Inc., 2002.
9. F. Ercolessi, *A molecular dznamics primer*, http://www.sissa.it/furio/
10. Mariana Ciureanu, Spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989.
11. S. Mager, Analiza structurală organică, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.
12. Margareta Avram, Gh. D. Mateescu, Spectroscopia în Infaroşu, Aplicaţii în Chimia Organică, Ed. Tenică, Bucureşti, 1966.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA II

TERMODINAMICĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL V

NOȚIUNI TERMODINAMICE FUNDAMENTALE

Termodinamica este acea parte a științelor naturii care se ocupă cu studiul efectelor termice ale fenomenelor. Ea tratează toate formele de energie și materie și transformările acestora. Aplicarea termodinamicii la studiul fenomenelor chimice poartă numele de *termodinamică chimică.*

Termodinamica se aplică sistemelor formate dintr-un număr mare de particule care evoluează în intervale finite de timp, dar nu și sistemelor infinite (Universului) și nici la scară moleculară. În consecință mișcarea termică are loc în sisteme macroscopice.

Studiul proprietăților sistemelor termodinamice se poate aborda prin trei căi:

a) *metoda termodinamicii fenomenologice* bazată pe un număr restrâns de postulate cu largi posibilități de aplicare. Aceste postulate sunt rezultatul direct al experienței și au generat numeroase legi cu aplicații extinse, imprimând termodinamicii fenomenologice caracter de știință generală;

b) *metoda termodinamicii statistice* născută din combinarea termodinamicii cu mecanica statistică, admite structuri atomice și moleculare pentru sisteme și soluționează deficiențele termodinamicii fenomenologice;

c) *metoda termodinamicii proceselor ireversibile* care este o extindere a termodinamicii la studiul proceselor fizico-chimice în desfășurare.

V.1 Sistem termodinamic. Funcții și variabile de stare

Sistemul este o porțiune din universul material izolată imaginar sau real de restul corpurilor. Corpul sau ansamblul de corpuri izolate se numește *sistem termodinamic* dacă este în schimb de căldură și lucru mecanic cu corpurile din afara sistemului care formează *mediul exterior.*

Sistemele termodinamice se clasifică după mai multe criterii:

1. După relația sistem-mediul exterior:
   - *închise* (izolate perfect): nu schimbă nici energie nici masă;
   - *izolat adiabatic*: nu schimbă căldură;
   - *izolat diaterm*: nu schimbă masă;
   - *deschise* (neizolate): schimbă și energie și masă.
2. După constituția sistemului:
   - *omogene*: cu proprietăți macroscopice identice în toată întinderea;
   - *eterogene*: care prezintă variații în salturi ale proprietăților macroscopice la suprafețele de separare dintre fazele componente.
3. După numărul de componenți:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *monocomponente* (substanțe pure);
- *bicomponente* (binare);
- *tricomponente* (ternare);
- ⋮
- *multicomponente.*

Starea unui sistem termodinamic poate fi definită prin totalitatea proprietăților sale termodinamice.

Factorii macroscopici care caracterizează sistemul termodinamic şi raportul lui cu mediul înconjurător se numesc *parametrii macroscopici termodinamici* şi pot fi:

- *externi,* determinați de coordonatele (poziția) corpurilor exterioare (volumul);
- *interni,* determinați de mişcarea şi distribuția în spațiu a particulelor care compun sistemul (densitatea, presiunea, energia internă);
- *intensivi,* independenți de masa sistemului sau de numărul particulelor care îl formează (temperatura, presiunea, căldura specifică, densitatea, vâscozitatea, indicele de refracție, mărimi specifice şi molare);
- *extensivi* (aditivi), proporționali cu o mărime care exprimă o cantitate, sau număr de moli (volumul, energia, entropia). Parametrii extensivi pot fi raportați la cantitatea de substanță şi se numesc *mărimi specifice*, sau la numărul de moli şi se numesc *mărimi molare.*

Totalitatea parametrilor macroscopici independenți determinați de starea sistemului la un moment dat, se numesc *funcții de stare.*

Starea unui sistem termodinamic caracterizată prin proprietăți macroscopice invariabile se numeşte *stare de echilibru termodinamic.*

Proprietățile termodinamice pot fi variabile independente şi se numesc *parametrii de stare* (presiune, volum molar, temperatură), sau variabile dependente numite *funcții de stare* (energie internă, entalpie, entropie, energie liberă, entalpie liberă).

Parametrii de stare sunt corelați prin *ecuații de stare*, de exemplu, ecuația de stare a gazului ideal:

$$PV = nRT \qquad (V.1)$$

Forma generală a unei ecuații de stare este:

$$f(T, V, P, n) = 0 \qquad (V.2)$$

Introducerea funcțiilor termodinamice a permis dezvoltarea termodinamicii chimice moderne bazată pe *metoda funcțiilor termodinamice.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.2 Proces termodinamic

Orice modificare a unui sistem termodinamic determinată de variația unuia sau a mai multor parametrii poartă numele de *proces termodinamic.*

Procesele termodinamice se clasifică după mai multe criterii:

1. După mărimea variațiilor parametrilor de stare:
   - *diferențiale*: variații foarte mici;
   - *integrale*: variații finite.
2. După viteza de desfășurare a procesului:
   - *cvasistatice*: decurg cu viteză foarte mică încât sistemul se află tot timpul în stări de echilibru;
   - *nestatice*: decurg cu viteze finite.
3. După drumul urmat de proces:
   - *reversibile*: sistemul poate fi readus din starea finală în starea inițială pe aceeași cale;
   - *ireversibile*: sistemul nu mai poate fi readus în starea inițială pe drumul urmat în transformarea directă;
   - *ciclice:* sistemul parcurge un ciclu de transformare atingând starea inițială;
   - *neciclice*
4. După parametrii termodinamici menținuți constanți:
   - *izoterm* (T = constant);
   - *izobar* (P = constant);
   - *izocor* (V = constant);
   - *adiabatic* (Q = constant);
   - *politrop* (C = constant);
   - *izoentropic* (S= constant).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.3 Variabilele unui sistem termodinamic

Starea unui sistem termodinamic este complet determinată dacă se cunosc variabilele de stare care îl caracterizează: volumul, presiunea, temperatura şi variabila de compoziţie.

Atât parametrii de stare cât şi funcţiile de stare au o serie de proprietăţi matematice comune putând fi tratate ca variabile de stare.

Dacă $f(x,y)$ este o funcţie de stare care depinde de parametrii x şi y, proprietăţile funcţiei f sunt:

- variaţia mărimii f într-un proces oarecare, depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului:

$$\int_1^2 df = \Delta f = f_2 - f_1 \qquad (V.3)$$

unde f_1 şi f_2 sunt valorile funcţiei în starea iniţială şi finală.

- variaţia infinitezimală a funcţiei f, este o diferenţială totală exactă:

$$df = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x dy \qquad (V.4)$$

- deoarece valoarea derivatelor nu depinde de ordinea derivării se poate scrie relaţia:

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$$

- într-un proces ciclic, variaţia totală a mărimii de stare este nulă:

$$\Delta f = 0$$

deoarece starea 1 este echivalentă cu starea 2.

- dacă funcţia de stare f este constantă, din ecuaţia (V.4) rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 0 \qquad (V.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toate aceste relații au numeroase aplicații în calcularea funcțiilor termodinamice.

V.3.1 Volumul

Volumul este o variabilă de stare extensivă, dependentă de temperatură şi presiune prin ecuația termică de stare.

Pentru sisteme monocomponente, volumul molar depinde numai de parametrii de stare, adică $V = V(T,P)$, iar pentru faze multicomponente, volumul sistemului depinde şi de numerele de moli ale componenților: $\mathbf{V} = \mathbf{V}(T,P,n_1,n_2,...,n_i)$.

Gazele cu comportare ideală se supun unor legi simple cunoscute:

- dependența volum-temperatură, în condiții izobare sau *legea Gay-Lussac*:

$$V = V_0(1+\alpha t) \tag{V.6}$$

unde $\alpha = \dfrac{1}{273,16}$ iar V_0 (22,41 l/mol) este volumul la 0°C şi 1 atm.

- dependența volum-presiune în condiții izoterme sau *legea Boyle-Mariotte*:

$$(PV)_T = \text{const} \tag{V.7}$$

Forma analitică a diferențialei totale dV potrivit ecuației (V.5) pentru un sistem monocomponent este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{V.8}$$

Variația volumului cu temperatura la presiune constantă raportată la volumul de referință V_0, defineşte *coeficientul de dilatare termică*, α, care este cantitatea cu care creşte unitatea de volum a unui corp, la creşterea temperaturii cu 1°C, în condiții izobare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (V.9)$$

Pentru gazele ideale din panta invariabilă a dependenței volumului de temperatură rezultă constanța valorii lui α în acest caz. În medii condensate, cu mici excepții, α crește cu temperatura.

Pentru lichide, dar mai ales pentru solide, α se poate exprima și în raport cu volumul corespunzător condițiilor de lucru:

$$\alpha' = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (V.10)$$

În asemenea cazuri diferența între α și α' este neglijabilă având în vedere diferența mică dintre V și V_0.

Variația volumului cu presiunea la temperatură constantă raportată la un volum de referință reprezintă *coeficientul de compresibilitate izotermă*, β_T, și este cantitatea cu care scade unitatea de volum a unui corp la creșterea presiunii cu o atmosferă în condiții izoterme:

$$\beta_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (V.11)$$

sau analog cu cazul precedent:

$$\beta'_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (V.12)$$

Semnul negativ al membrului al doilea al ecuațiilor (V.11) și (V.12) este determinat de scăderea volumului odată cu creșterea presiunii.

Diferența dintre β_T și β'_T este destul de importantă pentru faza gazoasă. Cu ajutorul ecuațiilor (V.9) și (V.11) variația elementară a volumului (ecuația (V.8)) devine:

$$dV = V_0(\alpha\, dT - \beta\, dP) \qquad (V.13)$$

Dacă variația parametrilor se compensează astfel ca volumul să rămână constant, adică $dV = 0$, se poate scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (V.14)$$

sau

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \qquad (V.15)$$

Ecuația (V.15) permite calcularea variației de presiune exercitată asupra unei faze închise într-un recipient, la ridicarea temperaturii de la valoarea T_1 la valoarea T_2:

$$\Delta P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{\beta} dT \qquad (V.16)$$

Pentru amestecuri mecanice cu comportare ideală, volumul sistemului se compune aditiv din volumele molare ale componenților puri:

$$\mathbf{V} = n_1 V_1 + n_2 V_2 + ... + n_i V_i = \sum_{i=1}^{n} n_i V_i \qquad (V.17)$$

V.3.2 Presiunea

Presiunea este un parametru de stare intensiv şi se defineşte în hidrodinamică prin componenta normală a forței care acționează pe unitatea de suprafață şi are termenul dimensional $ML^{-1}T^{-2}$ (anexa I).

Pentru gazele ideale dependența presiune-temperatură în condiții izocore este reprezentată de *legea Charles*:

$$P = P_0(1 + \beta t) \qquad (V.18)$$

în care $\beta = \frac{1}{273,16}$ şi $P_0 = 1$ atm.

Variațiile parțiale ale volumului cu temperatura şi presiunea conținute în ecuațiile (V.6) şi (V.7) se reunesc în ecuația termică de stare a gazului ideal:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$PV = \frac{P_0 V_0}{T_0} T \qquad (V.19)$$

Raportul $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ defineşte *constanta universală a gazelor*, R, şi are termenul dimensional $ML^2T^{-2}K^{-1}mol^{-1}$ (anexa I).

Reluând ecuaţia (V.15) se poate defini *coeficientul de creştere al presiunii cu temperatura*:

$$\chi = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (V.20)$$

sau pentru medii condensate:

$$\chi' = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (V.21)$$

V.3.3 Temperatura. Principiul zero al termodinamicii

Spre deosebire de presiune, temperatura privită ca mărime globală a intensităţii mişcărilor termice ale moleculelor, nu poate fi exprimată prin mărimi simple.

Temperatura este o variabilă de stare intensivă şi are caracter statistic. La parametrii externi constanţi, temperatura unui corp creşte odată cu energia lui cinetică.

Două sisteme au temperaturi egale, dacă rămân în echilibru termic la contactul lor. Dacă se aduc în contact termic două sisteme cu temperaturi diferite, în fiecare din sisteme au loc modificări, în urma variaţiei parametrilor de stare sau a redistribuirii căldurii între sisteme, până la stabilirea echilibrului termic în noul sistem caracterizat prin aceeaşi temperatură a corpurilor în contact.

Un postulat termodinamic fundamental afirmă că dacă un corp A este în echilibru termic cu un corp B, iar acesta în echilibru termic cu un corp C, atunci şi corpul A este în echilibru cu corpul C.

Cu alte cuvinte se poate spune că dacă două corpuri sunt în echilibru termic cu un al treilea, vor fi în echilibru termic şi între ele.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Postulatul acesta presupune deci că toate corpurile aflate în echilibru termic au un parametru comun şi acesta este *temperatura*. Acest postulat constituie baza teoretică a noţiunii de temperatură şi a fost denumit *principiul zero al termodinamicii*.

Denumirea se explică prin faptul că necesitatea de a exprima acest adevăr ca pe un principiu aparte s-a impus relativ târziu după ce principiile I şi II au fost formulate şi nu se mai putea schimba ordinea de numerotare.

Din principiul zero rezultă că dacă mărimile P şi V, caracteristice unui anumit corp, au valori perfect definite, atunci temperatura lui trebuie să fie şi ea perfect definită.

Între cele trei variabile P, V şi T există o relaţie de dependenţă de forma:

$$F(P, V, T) = 0 \qquad (V.22)$$

sau explicit:

$$T(P, V) = 0 \qquad (V.23)$$

Cu alte cuvinte, temperatura este o funcţie de stare de variabile P şi V. Timpul necesar stabilirii unui echilibru termic între două sisteme depinde de:

- diferenţa de temperatură dintre ele;
- proprietăţile pereţilor de separare;
- raportul maselor;
- natura sistemelor.

Pentru o anumită diferenţă de temperatură între două corpuri cu mase inegale aduse în contact, se produc variaţii de stare importante pentru corpul cu masă mică şi imperceptibile pentru cel cu masă mare. Corpul cu masă mare, numit *rezervor de căldură* (termostat), poate menţine constantă temperatura corpului studiat cu masă mică. Dacă dimpotrivă obiectul de studiu este corpul mare, corpul mic are rolul unui *termometru* preluând temperatura corpului studiat, fără să-i altereze practic starea. Definirea cantitativă a temperaturii prin măsurarea ei cu un corp de referinţă (*termometru*) se realizează prin stabilirea unei relaţii funcţionale, parţial arbitrare, între temperatură şi o proprietate aleasă I a termometrului. Corelaţia $t = t(I)$ trebuie astfel aleasă încât funcţia $t(I)$ să fie continuă, monotonă şi univocă în raport cu I. Această proprietate I a corpului termometric, care variază cu temperatura, determină tipul de termometrie, aplicabilă într-un anumit domeniu de temperatură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest sens se poate face o clasificare generală a instrumentelor termometrice:

- instrumente termometrice bazate pe variația cu temperatura a volumului corpului termometric, care poate fi gaz sau lichid (uneori și solid), menținut la presiune constantă (*termometrie volumetrică*);
- instrumente termometrice bazate pe variația cu temperatura a presiunii corpului termometric, format dintr-un volum de gaz, vapori sau lichid menținut constant (*termometrie manometrică*);
- instrumente termometrice bazate pe variația cu temperatura a frecvenței vibrației de rezonanță a corpului termometric, constituit dintr-un cristal de cuarț (*termometrie electromecanică*);
- instrumente termometrice bazate pe variația cu temperatura a mărimilor electrice caracteristice corpului termometric (*termometrie electrică*) cu variantele:
  - variația rezistenței electrice (*termometrie rezistivă*);
  - variația tensiunii termoelectromotoare (*termometrie termoelectrică*);
- instrumente termometrice bazate pe dependența de temperatură a susceptibilității magnetice a corpului termometric constituit dintr-un corp paramagnetic (*termometrie magnetică*);
- instrumente termometrice bazate pe dependența de temperatură a puterii radiației optice emisă de corpul a cărei temperatură se măsoară (*termometrie optică – pirometre optice*);
- instrumente termometrice bazate pe dependența de temperatură a densității electronice în spectrele de emisie și absorbție ale unor sisteme gazoase care constituie corpul termometric; unele sisteme aflându-se la temperaturi foarte înalte se găsesc în stare de plasmă (*termometrie spectroscopică*).

Valorile temperaturilor se exprimă pe baza scărilor termometrice corespunzător gradului de încălzire, scări care pot fi alese arbitrar printr-o convenție dată. De obicei se folosește o scară liniară care implică alegerea unor repere arbitrare și a unei unități arbitrare de scară.

Relația V=f (T, P) arată că variațiile de volum devin indici ai variațiilor de temperatură. Alegerea volumului ca indiciu al stării termice a unui corp (sistem) este convențională ca de altfel și alegerea substanței care constituie corpul termometric (alcool, mercur, etc).

Punctele de reper alese în acest caz sunt punctul triplu al apei și punctul său de fierbere cărora li se atribuie valorile "0" respectiv "100". Creșterea aparentă de volum (neglijând dilatarea pereților recipientului) este împărțită în 100 de părți egale, de grade, numărate de la 0 la 100. Împărțirea și numerotarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este continuă atât deasupra temperaturii de fierbere a apei cât şi sub punctul său triplu. În felul acesta fiecărui număr de pe scara termometrului îi corespunde o stare termică, o temperatură, determinată, rezultând astfel scara termometrică ***centigradă*** sau ***Celsius***.

Proprietatea I variază cu temperatura după relaţia:

$$I = I_0(1 + \alpha \cdot t) \tag{V.24}$$

unde α este unitatea de scară. Rezultă că:

$$t(I) = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{I - I_0}{I_0} \tag{V.25}$$

şi evident pentru t = 100 se pot scrie relaţiile:

$$t(I) = 100 \cdot \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \qquad \text{sau} \qquad \alpha = \frac{I_{100} - I_0}{100 \cdot I_0} \tag{V.26}$$

Relaţiile (V.26) se pot particulariza pentru diverse proprietăţi termometrice astfel:

- volum:

$$t(V) = 100 \cdot \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

- presiune:

$$t(P) = 100 \cdot \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0}$$

- rezistenţa electrică a unui conductor:

$$t(R) = 100 \cdot \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0}$$

Unitatea de măsură pentru scara centigradă este *gradul Celsius* cu simbolul "^{0}**C**".

Scările de temperatură cele mai utilizate sunt: *scara Celsius* (centigradă), *scara Kelvin* (scara temperaturilor absolute) şi *scara Fahrenheit*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Temperatura în scara Celsius se notează cu t , în cea Kelvin cu T iar în cea Fahrenheit cu F. Relația între t şi T este:

$$T = t + 273{,}16 \tag{V.27}$$

în care 273,16 K (exact) este punctul triplu al apei în absența aerului.

Scara Fahrenheit este legată de scara Celsius prin relația:

$$F = \frac{9}{5}t + 32 \tag{V.28}$$

şi este folosită în SUA şi în alte țări de limbă engleză.

V.3.4 Variabila de compoziție

În termodinamica chimică parametrul de compoziție se redă frecvent în:

- *Fracție molară* definită ca raportul dintre numărul de moli ai componentului considerat şi numărul de moli ai componenților prezenți în sistem:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=r} n_i} \tag{V.29}$$

$$\sum_{i=1}^{i=r} x_i = 1$$

Astfel compoziția unui amestec omogen format din r componenți este definită dacă se cunosc $(r-1)$ fracții molare.

- *Molalitate*: numărul de moli de substanță i , dizolvată în 1000 g solvent:

$$m_i = \frac{1000 n_i}{n_1 M_1} \tag{V.30}$$

în care mărimile solventului poartă indicele 1.

- *Molaritate*: numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 ml de soluție:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$c_i = \frac{1000 n_i}{V} \tag{V.31}$$

unde V este volumul soluției care conține n_i moli de dizolvat din specia i.

➢ *Densitatea* unei soluții cu i componenți este:

$$\rho = \frac{\sum_i n_i M_i}{V} \tag{V.32}$$

Între acești parametrii se pot stabili corelații. De exemplu pentru soluții binare aceste corelații sunt de tipul: $x_2 = x_2(m_2)$; $x_2 = x_2(c_2)$; $m_2 = m_2(c_2)$:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1} + m_2} = \frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2} \tag{V.33}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c_2}{\frac{1000\rho - c_2 M_2}{M_1} + c_2} = \frac{c_2 M_1}{1000\rho + c_2(M_1 - M_2)} \tag{V.34}$$

$$m_2 = \frac{1000 n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000 c_2}{1000\rho - c_2 M_2} = \frac{c_2}{\rho - \frac{c_2 M_2}{1000}} \tag{V.35}$$

V.4 Lucru mecanic. Căldura

În cursul proceselor termodinamice sistemul schimbă energie cu mediul exterior sub formă de lucru mecanic, W, sau sub formă de căldură, Q.

Convențional se atribuie schimburilor energetice ale sistemului cu mediul un anumit semn: atât energia calorică cât şi lucrul mecanic primite de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistemul care este sediul transformărilor sunt considerate pozitive, în timp ce cantitățile de energie cedate în exterior sunt negative.

Termodinamica preia definiția lucrului mecanic din mecanică:

$$đW = -Fdl = -PSdl = -PdV \qquad (V.36)$$

Semnul "-" respectă următoarea convenție: lucrul mecanic cedat de sistem este negativ când direcția forței coincide cu direcția mișcării.

Notația $đ$ indică faptul că lucrul mecanic depinde de calea urmată de proces, deci nu este diferențială totală exactă.

Dacă mișcarea are loc de-a lungul unei traiectorii oarecare AB, lucrul mecanic va fi:

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} PdV \qquad (V.37)$$

Modificarea stării de încălzire a unui corp, sau cu alte cuvinte a temperaturii lui, se mai poate face şi prin conductibilitate termică sau prin radiație, nu prin efectuare de lucru mecanic, care în aceste cazuri aparent nu mai are nici un rol. În aceste cazuri se spune că ridicarea temperaturii corpului s-a făcut prin schimbarea unei cantități de căldură. Astfel, cantitatea de căldură reprezintă energia care se transmite de la un corp la altul prin contact sau prin radiație.

În esență, prin transmiterea căldurii, este vorba tot de un lucru mecanic, efectuat însă la scară moleculară, prin mişcarea haotică a moleculelor.

Se utilizează noțiunea de schimb de căldură din motive de ordin istoric, pentru că în fond este schimb de energie. Nu există o diferență esențială între căldură şi energie, ele măsurându-se în aceleaşi unități (anexa II).

V.5 Mărimi molare parțiale

Tratarea termodinamică a sistemelor multicomponente constă în stabilirea unor relații între proprietățile componenților în stare pură şi proprietățile acestora în sistem.

În sistemele ideale proprietățile extensive ale sistemului se calculează aditiv din proprietățile componenților puri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În sistemele reale, datorită forțelor intermoleculare, de atracție sau respingere, proprietățile extensive ale sistemului se calculează tot aditiv, dar din mărimi molare parțiale.

Proprietățile extensive ale unei faze constituite din mai mulți componenți sunt funcții de parametrii de stare și de numărul de moli ai componenților.

Notând cu $\mathbf{Y}$ o proprietate termodinamică extensivă, $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}(T, P, n_1, n_2, ..., n_i)$, variația elementară a acestei mărimi este o diferențială totală exactă și are expresia:

$$d\mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T}\right)_{P,n_1,\cdots,n_i} dT + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial P}\right)_{T,n_1,\cdots,n_i} dP + \\ + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\cdots,n_i} dn_1 + ... + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,\cdots,n_{i-1}} dn_i \qquad (V.38)$$

G.N. Lewis a definit mărimea molară parțială $\overline{Y_i}$, a componentului *i*, derivata parțială a lui $\mathbf{Y}$ în raport cu numărul de moli ai componentului *i*, la T, P, n_j cu $i \neq j$ constante, deci:

$$\overline{Y_i} = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j,i\neq j} \qquad (V.39)$$

Această mărime reprezintă variația proprietății $\mathbf{Y}$ a amestecului datorită adăugării la T și P constante a unui mol de substanță *i*, la o cantitate foarte mare de amestec pentru ca sistemul să-și mențină compoziția constantă. Conform definiției mărimii molare parțiale, ecuația (V.38) se scrie astfel:

$$(d\mathbf{Y})_{T,P} = \overline{Y_1} dn_1 + \overline{Y_2} dn_2 + ... + \overline{Y_i} dn_i = \sum_i \overline{Y_i} dn_i \qquad (V.40)$$

Mărimea molară parțială se mai poate defini și ca limita raportului dintre creșterea unei mărimi de ansamblu și numărul de moli, Δn_i, adăugați sistemului la parametrii de stare și de compoziție constanți, când Δn_i tinde către zero:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\lim_{\Delta n_i \to 0} \left(\frac{\Delta \mathbf{Y}}{\Delta n_i} \right)_{T,P,n_j} = \overline{Y_i} \qquad (V.41)$$

V.5.1 Proprietățile mărimilor molare parțiale

- Mărimile molare parțiale sunt mărimi intensive definite ca raport a două mărimi extensive: mărimea extensivă **Y** şi numărul de moli n_i, de exemplu volumul molar parțial al unui component se exprimă în raport cu mărimile extensive corespunzătoare:

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,i \neq j} \qquad (V.42)$$

- Mărimile molare parțiale pot fi pozitive sau negative.

Dacă un sistem este format dintr-o singură fază pură, mărimea molară parțială $\overline{Y}$ este identică cu mărimea molară a fazei pure Y:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dn} = \overline{Y} = \frac{\mathbf{Y}}{n} = Y \qquad (V.43)$$

- Mărimea molară parțială îşi pierde sensul şi în cazul unui sistem multicomponent, dacă unul dintre componenți, de exemplu componentul *i* se află în cantitate predominantă în raport cu ceilalți, deci fracția sa molară tinde către unitate, iar mărimea molară parțială se identifică cu cea molară:

$$\lim_{x_i \to 1} \overline{Y_i} = Y_i \qquad (V.44)$$

În caz contrar când fracția molară a componentului *i* tinde către zero, se obține mărimea molară parțială a componentului *i* la diluție extremă:

$$\lim_{x_i \to 0} \overline{Y_i} = \overline{Y}_i^0 \qquad (V.45)$$

Cazurile generale cuprind situațiile pentru care $0 < x_i < 1$, adică în care $\overline{Y_i} \neq Y_i$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din definiția mărimilor molare parțiale și din posibilitatea de a diferenția în raport cu numărul de moli corespunzător unui component din sistem mărimile molare conținute în ecuațiile termodinamice ale amestecurilor, reiese că orice ecuație termodinamică, redată prin corelația unor mărimi molare, este valabilă și în raport cu mărimile molare parțiale corespunzătoare sistemelor reale.

V.5.2 Ecuații fundamentale

Mărimile molare parțiale prezintă caracteristici comune, iar legătura dintre ele, într-un sistem, se poate reda prin ecuații generale cu aplicații multiple în termodinamică.

Prin integrarea ecuației (V.40) la compoziție constantă se obține:

$$\mathbf{Y}_{T,P} = n_1 \overline{Y_1} + n_2 \overline{Y_2} + ... + n_i \overline{Y_i} = \sum_i n_i \overline{Y_i} \qquad (V.46)$$

Ecuația (V.46) reprezintă ***ecuația Gibbs*** a mărimilor molare parțiale. În raport cu mărimea molară Y, ecuația Gibbs se scrie:

$$Y_{T,P} = x_1 \overline{Y_1} + x_2 \overline{Y_2} + ... + x_i \overline{Y_{i1}} = \sum_i x_i \overline{Y_i} \qquad (V.47)$$

Exemplu numeric:

Densitatea unei soluții de alcool care conține 60% în greutate metanol este 0,8946 g/cm^3, iar volumul molar parțial al apei, $\overline{V_1}$, este 16,8 ml/mol. Să se găsească valoarea volumului molar parțial al metanolului.

Rezolvare:

Se aplică ecuația lui Gibbs (V.47):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V = x_1\overline{V_1} + x_2\overline{V_2}$$

$$n_{H_2O} = \frac{40}{18} = 2{,}22 \qquad n_{CH_3OH} = \frac{60}{32} = 1{,}875$$

$$x_1 = \frac{2{,}22}{2{,}22 + 1{,}875} = 0{,}542 \qquad x_2 = \frac{1{,}875}{2{,}22 + 1{,}875} = 0{,}458$$

$$V = \frac{\overline{M}}{\rho} = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho} = \frac{0{,}542 \cdot 18 + 0{,}458 \cdot 32}{0{,}8946} = 27{,}27\,\frac{ml}{mol}$$

$$\overline{V_2} = \frac{V - x_1\overline{V_1}}{x_2} = \frac{27{,}27 - 0{,}542 \cdot 16{,}8}{0{,}458} = 39{,}8\,\frac{ml}{mol}$$

Ecuația Gibbs-Duhem, tot atât de generală ca și ecuația Gibbs, corelează între ele mărimile molare parțiale ale componenților unui sistem. Ecuația Gibbs-Duhem se obține identificând diferențiala ecuației lui Gibbs cu diferențiala funcției $Y = Y(x_1, x_2, ..., x_i)$.

Astfel diferențiala ecuației (V.47) este:

$$dY = x_1d\overline{Y_1} + \overline{Y_1}dx_1 + x_2d\overline{Y_2} + \overline{Y_2}dx_2 + ... + x_id\overline{Y_i} + \overline{Y_i}dx_i$$

iar diferențiala totală a funcției $Y = Y(x_1, x_2, ..., x_i)$ are expresia:

$$dY = \frac{\partial Y}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial Y}{\partial x_2}dx_2 + ... + \frac{\partial Y}{\partial x_i}dx_i = \overline{Y_1}dx_1 + \overline{Y_2}dx_2 + ... + \overline{Y_i}dx_i$$

Din identificarea acestor diferențiale rezultă ecuația Gibbs-Duhem:

$$\sum_i x_id\overline{Y_i} = 0 \qquad (V.48)$$

sau evident:

$$\sum_i n_id\overline{Y_i} = 0 \qquad (V.49)$$

Ecuația Gibbs-Duhem se aplică în general în formulări speciale, ușor deductibile.

Dacă se derivează ecuația (V.46) în raport cu o variabilă diferită de n_i, de exemplu n_j, se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial n_j} = \sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{Y}}{\partial n_i n_j} n_i + \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial n_j} \qquad (V.50)$$

deci:

$$\sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{Y}}{\partial n_i n_j} n_i = 0 \qquad (V.51)$$

Ecuația (V.51) se poate scrie în funcție de mărimile molare parțiale astfel:

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \overline{Y_i}}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i} = 0 \qquad (V.52)$$

Astfel, pentru un sistem binar ecuațiile (V.52) şi se pot scrie:

$$n_1 \left(\frac{\partial \overline{Y_1}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + n_2 \left(\frac{\partial \overline{Y_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 0 \qquad (V.53)$$

sau

$$x_1 \left(\frac{\partial \overline{Y_1}}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} + x_2 \left(\frac{\partial \overline{Y_2}}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = 0 \qquad (V.54)$$

Urmărind una din aceste ecuații, de exemplu (V.54) se observă că valorile mărimilor molare parțiale ale unui sistem se condiționează reciproc:

$$\frac{\partial \overline{Y_1}}{\partial x_2} \Big/ \frac{\partial \overline{Y_2}}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} = -\frac{x_2}{1 - x_2} \qquad (V.55)$$

Dacă se reprezintă grafic $\overline{Y_1}$ şi $\overline{Y_2}$ în raport cu x_2, $\partial \overline{Y_1} / \partial x_2$ şi $\partial \overline{Y_2} / \partial x_2$ sunt pantele celor două curbe. Panta unei curbe este astfel determinată de panta celeilalte curbe şi de compoziție.

Se pot trage concluzii importante:

- la fracții molare egale $x_1 = x_2 = 0{,}5$ pantele celor două curbe sunt egale şi de semn contrar;
- dacă la o compoziție dată una dintre curbe prezintă un minim, cealaltă va prezenta un maxim;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- într-o soluție infinit diluată pentru valori finite ale fracțiilor molare x_1 și x_2, dacă panta unei curbe este nulă ($\partial\overline{Y_1}/\partial x_2 = 0$) atunci și panta celeilalte este nulă ($\partial\overline{Y_2}/\partial x_2 = 0$):
- într-o soluție infinit diluată a componentului 2 în componentul 1 ($x_2/x_1 = 0$) este evident că fie $\partial\overline{Y_1}/\partial x_2 = 0$, fie $\partial\overline{Y_2}/\partial x_2 = -\infty$. (când $x_2 = 0$, fie curba lui $\overline{Y_1}$ devine orizontală, fie curba lui $\overline{Y_2}$ devine verticală).

Exemplu numeric:

Într-o soluție diluată volumul molar parțial al substanței dizolvate este dat de relația :

$$\overline{V_2} = a + bm,$$

în care: m este molalitatea, iar a,b = constante.

Să se exprime volumul molar parțial al solventului, $\overline{V_1}$, în funcție de m, b și alte mărimi caracteristice solventului pur.

Rezolvare:

Se utilizează relația Gibbs-Duhem (V.49):

$$n_1 d\overline{V_1} + n_2 d\overline{V_2} = 0$$

$$d\overline{V_1} = -\frac{n_2}{n_1} d\overline{V_2} = -\frac{m}{\frac{1000}{M_1}} bdm = -\frac{M_1 b}{1000} mdm$$

$$\overline{V} = \int d\overline{V_1} = -\frac{M_1 b}{1000}\int mdm = -\frac{M_1 b m^2}{2000} + C$$

Constanta de integrare se poate obține din condițiile limită: m = 0, $\overline{V_1} = V_1^0$ (volumul molar al solventului pur).

$$V_1^\circ = C \Rightarrow \overline{V_1} = V_1^0 - \frac{M_1 b m^2}{2000}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru foarte mulți compuși biochimici s-au determinat volumele molare parțiale în soluții apoase la 298,16 K, pentru diverse compoziții, iar prin extrapolare s-au obținut volumele molare parțiale la diluție infinită (vezi tabelul V.1).

Tabelul V.1 Volumele molare parțiale ale unor produși biochimici în soluții apoase infinit diluate la 298,16 K.

Produsul	$\bar{V}_2^0$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	Produsul	$\bar{V}_2^0$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
Arabinoză	93,2 ± 0,3	L-histidină	98,3 ± 0,1
Riboză	95,2 ± 0,1	Acetil–histidină	134,0 ± 0,5
D–fructoză	110,4 ± 0,4	Glicil–L–alanină	92,66 ± 0,06
D–glucoză	110,5 ± 0,3	Glicil–DL–alanină	92,37 ± 0,02
D-α-alanină	60,58 ± 0,10	L–cisteină	73,45 ± 0,03
L-α-alanină	60,54 ± 0,08	L–asparagină	78,0 ± 0,5
D–triptofan	143,82 ± 0,13	L–valină	90,75 ± 0,10
L-serină	60,62 ± 0,05	DL–acid aspartic	73,75 ± 0,08

V.5.3 Metode de determinare

Mărimile molare parțiale se pot determina prin metode analitice și grafice.

Pentru exemplificarea metodelor de determinare se consideră ca funcție generală extensivă volumul.

V.5.3.1 Metoda analitică

Metoda analitică presupune cunoașterea dependenței volumului de concentrație. De exemplu, dacă volumul unei soluții este dat de o ecuație de tipul:

$$\mathbf{V} = aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2$$

în care : - a, b, c și d sunt constante caracteristice sistemului considerat;

- V_1 este volumul solventului;
- n_2 numărul de moli de substanță dizolvată.

Volumul molar parțial al substanței dizolvate se obține în virtutea definiției atribuite printr-o simplă derivare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\overline{V_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = b + \frac{3}{2}cn_2^{1/2} + 2dn_2 \qquad (V.56)$$

Volumul molar parțial al solventului se obține din ecuația lui Gibbs:

$$\overline{V_1} = \frac{V - n_2\overline{V_2}}{n_1} = \frac{1}{n_1}\left(aV_1 - \frac{1}{2}cn_2^{3/2} - dn_2^2\right) \qquad (V.57)$$

V.5.3.2 Metoda grafică

Această metodă folosește dependența dintre volumul unei soluții și molalitate.

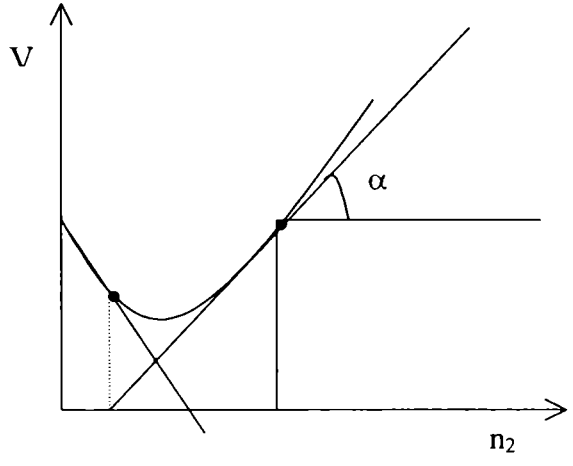


Figura V.1 Metoda tangentei, $\mathbf{V}=\mathbf{V}(n_2)$

În urma analizei unui număr mare de exemple, se constată că dependența volumului total al unui sistem de compoziție nu este liniară (figura V.1), pantei curbei variază continuu.

Pentru o valoare arbitrar aleasă a concentrației, valoarea tangentei la curbă conduce la volumul molar parțial al substanței dizolvate:

$$tg\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = \overline{V_2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.5.3.3 Metoda intersecțiilor

Metoda intersecțiilor cunoscută şi sub numele de metoda ordonatei la origine a fost introdusă de Bakhuis-Roozeboom şi se aplică numai în cazul componenților miscibili în orice proporție, în sisteme binare.

În această metodă se reprezintă grafic volumul unui mol de soluție funcție de fracția molară a componentului dizolvat (figura V.2).

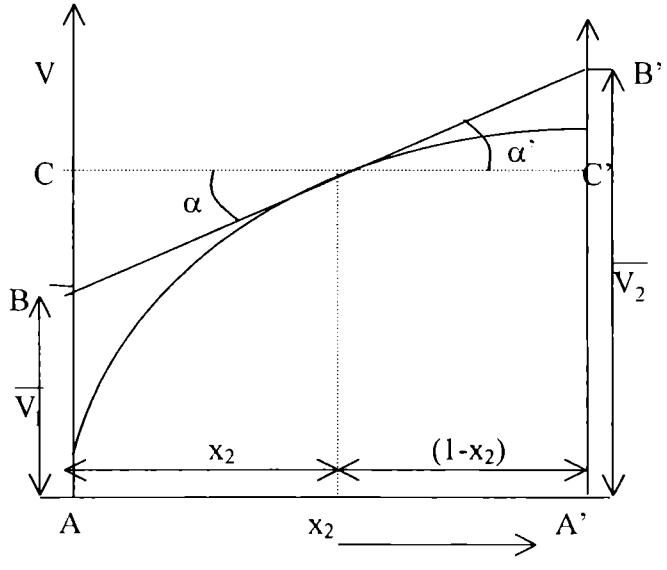


Figura V.2 Metoda intersecțiilor pentru determinarea volumelor molare parțiale ale unui sistem binar.

Printr-un punct al curbei se duce tangenta care intersectează axele volumelor în punctele B pentru $x_2 = 0$ şi B' pentru $x_2 = 1$.

Se demonstrează termodinamic corespondența dintre mărimile fizice (volume molare parțiale) şi cele geometrice: $\overline{V_1}$ = AB şi $\overline{V_2}$ = A'B'.

Corespunzător ecuației lui Gibbs volumul unui mol de soluție este:

$$V = x_1\overline{V_1} + x_2\overline{V_2} = (1 - x_2)\overline{V_1} + x_2\overline{V_2} \qquad (V.58)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = (1 - x_2)\frac{\partial \overline{V_1}}{\partial x_2} - \overline{V_1} + x_2\frac{\partial \overline{V_2}}{\partial x_2} + \overline{V_2} \qquad (V.59)$$

Dacă se ia în considerare ecuația (V.54), ecuația (V.59) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = \overline{V_2} - \overline{V_1} \tag{V.60}$$

Ecuațiile (V.58) și (V.60) asociate într-un sistem de două ecuații cu două necunoscute $\overline{V_1}$ și $\overline{V_2}$ permit obținerea acestora:

$$\overline{V_1} = V - x_2 \frac{\partial V}{\partial x_2} \tag{V.61}$$

$$\overline{V_2} = V + x_1 \frac{\partial V}{\partial x_2} \tag{V.62}$$

Aceleași expresii se obțin pentru $\overline{V_1}$ și $\overline{V_2}$ din considerații geometrice, astfel:

$$\overline{V_1} = AB = AC - BC = V - x_2 tg\alpha = V - x_2 \frac{\partial V}{\partial x_2}$$

$$\overline{V_2} = A'B' = A'C' + B'C' = V + (1 - x_2) tg\alpha = V + x_1 \frac{\partial V}{\partial x_2}$$

V.6 Mărimi molare aparente

Mărimile molare aparente se folosesc pentru sistemele binare și sunt funcții de molalități.

În general, mărimile molare aparente ${}^{\phi}Y$ se definesc prin relația:

$${}^{\phi}Y = \frac{\mathbf{Y} - n_1 Y_1}{n_2} \tag{V.63}$$

unde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- $\mathbf{Y}$ este mărimea extensivă pentru amestec, (n_1+n_2 moli);
- Y_1 este mărimea molară a componentului 1 pur;
- ${}^{\phi}Y$ este mărimea aparentă a compusului 2.

Într-o soluție binară formată din n_1 moli de solvent și n_2 moli de substanță dizolvată, având volumul $\mathbf{V}$, volumul substanței dizolvate este $\mathbf{V} - n_1 V_1$, adică diferența dintre volumul soluției și volumul solventului pur. Acest *volum aparent* al dizolvatului este transpus în *volum molar aparent*, ${}^{\phi}V$, pentru o concentrație aleasă, prin împărțirea sa la numărul de moli de substanță dizolvată.

$$ {}^{\phi}V = \frac{\mathbf{V} - n_1 V_1}{n_2} \tag{V.64} $$

Volumul molar aparent se identifică la diluții extreme cu volumul molar parțial al substanței dizolvate, astfel pentru o soluție binară se poate scrie egalitatea:

$$ {}^{\phi}V^0 = \overline{V}_2^0 \tag{V.65} $$

Această relație se poate generaliza:

$$ {}^{\phi}Y^0 = \overline{Y}_2^0 $$

Mărimile molare aparente au o utilitate termodinamică redusă dar sunt folosite uneori la calculul mărimilor molare parțiale.

Din ecuația (V.64) se poate obține volumul soluției:

$$ \mathbf{V} = n_2 {}^{\phi}V + n_1 V_1 \tag{V.66} $$

care prin derivare în raport cu n_2 duce la expresia volumului molar parțial al substanței dizolvate:

$$ \overline{V}_2 = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = {}^{\phi}V + n_2 \left(\frac{\partial {}^{\phi}V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \tag{V.67} $$

Folosind ecuația Gibbs pentru volumul soluției se poate deduce și expresia lui $\overline{V}_1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se lucrează cu concentrații exprimate în molalități, ecuația (V.67) ia forma:

$$\overline{V_2} = {}^{\phi}V + m\left(\frac{\partial {}^{\phi}V}{\partial m}\right)_{T.P.n_1} \qquad (V.68)$$

Exemplu numeric:

Volumul soluției de NaCl (ml) la 25^0C variază cu molalitatea m, după relația:

$\mathbf{V}= 1002,9 + 16,4\ m + 2,5\ m^2 - 1,2m^3 \quad (m > 0,25)$

Volumul molar al apei pure V_1^0 la 25^0C este 18,069 ml / mol. Să se deducă ecuația generală pentru $\overline{V_2}$ și ${}^{\Phi}V$ pentru NaCl în soluție apoasă și să se particularizeze pentru m=1.

Rezolvare:

$$\overline{V_2} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial n_2}\right)_{n_1 T.P} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial m}\right)_{n_1.T.P}; \overline{V_2} = 16,4 + 5m - 3,6m^2 \xrightarrow{m=1} \overline{V_2} = 17,8 ml/mol$$

Volumul molar aparent are expresia:

$${}^{\Phi}V = \frac{\mathbf{V} - n_1 V_1^0}{n_2}$$

$${}^{\Phi}V = \frac{1002,9 + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3 - \frac{1000}{18}\cdot 18,069}{m}$$

$${}^{\Phi}V = \frac{-0,83 + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3}{m} \xrightarrow{m=1} {}^{\Phi}V = 16,87 ml/mol$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL VI

PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII

VI.1 Energia internă

Principiul întâi al termodinamicii reprezintă în formularea sa cea mai generală extinderea principiului echivalenței asupra tuturor formelor de energie.

Formularea cea mai generală a principiului întâi este cea dată de Robert Mayer în 1842 sub forma: *energia nu poate fi creată din nimic şi nu poate fi anihilată. Dacă dispare o energie de un anumit fel, în locul ei apare o altă formă de energie.*

Această formulare este cunoscută şi sub numele de principiul conservării energiei sau al indistructibilității energiei, sau al unității energiei şi al echivalenței dintre diferitele sale forme.

Rezultă că diferitele forme de energie se transformă una în alta în proporții riguros echivalente, ceea ce înseamnă că în orice sistem izolat, conținutul total de energie se menține constant.

O altă formulare a principiului întâi al termodinamicii este *imposibilitatea construirii unui perpetuum mobile de specia întâi, adică a unei maşini care să producă energie din nimic.*

Raportul de echivalență dintre căldură şi lucrul mecanic a fost stabilit în experiențele clasice ale lui Joule, care a convertit energia mecanică în energie termică observând că cele două forme de energie, lucru mecanic W şi căldură Q, se găsesc întotdeauna într-un raport fix:

$$W_1/Q_1 = W_2\ Q_2 = ... = \text{const.} = 4{,}1868\,\text{J cal} \qquad \text{(VI.1)}$$

Datorită echivalenței dintre diferitele forme de energie şi ținând cont de convenția de semn adoptată, rezultă că într-o transformare ciclică:

$$W = -Q \qquad \text{(VI.2)}$$

cu condiția ca W şi Q să se exprime în aceleaşi unități de energie.

Lucrul mecanic şi căldura au aceeaşi valoare absolută, iar într-un proces ciclic suma celor două forme de energie este nulă.

$$W + Q = 0 \qquad \text{(VI.3)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă procesul nu este ciclic, adică starea finală B diferă de starea inițială A, căldura primită nu mai este egală cu lucrul mecanic efectuat, deci suma lor nu se mai anulează.

$$W + Q \neq 0 \qquad \text{(VI.4)}$$

Transformarea unui sistem poate avea loc pe căi diferite I, II,...(fig VI.1). Dacă se respectă condiția de a regăsi aceeaşi stare inițială A şi aceeaşi stare finală B a sistemului, într-o serie de transformări, atunci energia totală schimbată de sistem cu exteriorul este constantă.

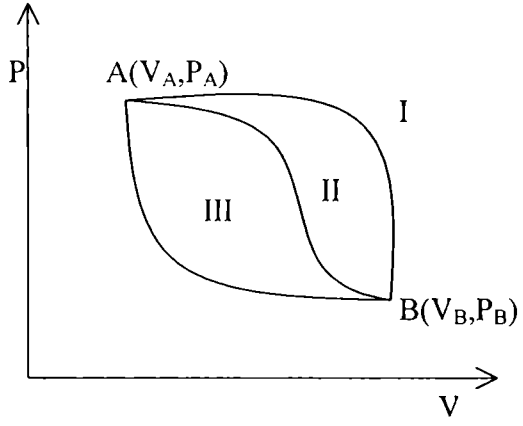


Figura VI.1. Schema unui proces ciclic.

Prin definiție această energie corespunde variației de energie a sistemului:

$$\Delta E = E_B - E_A$$

Raportat la transformările urmate de sistem pe căile I, II şi III se poate scrie:

$$W_I + Q_I = W_{II} + Q_{II} = W_{III} + Q_{III} = \Delta E \qquad \text{(VI.5)}$$

sau în general:

$$W + Q = \Delta E \qquad \text{(VI.6)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lucrul şi căldura pot varia de la o transformare la alta, dar nu sunt variabile independente deoarece suma lor trebuie să aibă o anumită valoare, ΔE, caracteristică pentru o schimbare dată a stării termodinamice.

În concluzie, pentru fiecare stare a sistemului există o funcție determinată, cu o anumită valoare, numită *energie internă.*

Energia internă este o proprietate caracteristică a sistemului şi este determinată statistic de mişcările moleculelor şi atomilor care compun sistemul şi include energia de translație a moleculelor, energia de rotație şi vibrație a atomilor, energia tranzițiilor electronice şi nucleare.

Energia internă nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ea depinde numai de starea inițială şi de starea finală a sistemului, este deci o *funcție termodinamică de stare.*

Energia internă a unui sistem este o funcție univocă de variabilele temperatură, volum şi variabilele de compoziție:

$$E = E(T, V, n_1, n_2, ..., n_i) \tag{VI.7}$$

Conținutul în energie al unui sistem este o proprietate extensivă, iar variația elementară a energiei interne pentru sisteme cu compoziție constantă este:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{VI.8}$$

Pentru sistemele cu compoziție variabilă, variația elementară a energiei are expresia:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,V} dn_i \tag{VI.9}$$

Un proces în curs de desfăşurare poate fi compus dintr-o serie de transformări infinitezimale, adică ecuația (VI.6) se poate descompune într-o infinitate de ecuații diferențiale:

$$đQ + đW = dE \tag{VI.10}$$

Spre deosebire de energia internă, lucrul mecanic şi cantitatea de căldură care intervin în proces variază cu drumul urmat de la starea inițială la starea finală a sistemului. $đQ$ şi $đW$ nu sunt diferențiale totale exacte, ele sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cantități extrem de mici din energiile corespunzătoare și pentru a sugera că nu sunt diferențiale se notează fie cu $\delta Q(\delta W)$ fie $dQ(dW)$.

În transformările termomecanice singurele forme de energie care se iau în considerație sunt căldura și lucrul de dilatare (I.36), astfel că forma diferențială a principiului întâi este:

$$dQ = dE + PdV \qquad (VI.11)$$

VI.1.1 Energia internă în reacții chimice

În cursul unei reacții chimice care se desfășoară într-un sistem închis se înregistrează o variație de energie ΔE, care se poate calcula după următoarea schemă:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \nu_i' A_i'$$

în care $\nu_1, \nu_2, ..., \nu_i$ sunt coeficienții stoechiometrici ai reactanților $A_1, A_2, ..., A_i$, iar $\nu_1', \nu_2', ..., \nu_i'$ au aceeași semnificație pentru produșii de reacție $A_1', A_2', ..., A_i'$.

Fiecare participant la reacție se caracterizează printr-o energie internă proprie: $E_1, E_2, ..., E_i; E_1', E_2', ..., E_i'$.

La momentul t=0 al reacției, în sistem sunt prezenți numai reactanții reprezentați prin $n_1^0, n_2^0, ..., n_i^0$ moli. După un timp, concentrația reactanților se diminuează și apar produșii de reacție, deci în sistem sunt $n_1, n_2, ..., n_i$ moli reactanți și $n_1', n_2', ..., n_i'$ moli produși de reacție.

Variația de concentrație a reactanților și a produșilor de reacție într-un interval de timp, dt, se exprimă astfel:

$$-dn_1, -dn_2, ..., -dn_i \text{ respectiv } dn_1', dn_2', ..., dn_i'$$

Corelația numerelor de moli cu coeficienții stoechiometrici corespunzători din reacție este redată, pentru fiecare component de șirul de rapoarte egale:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = ... = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = ... = \frac{dn_i'}{\nu_i'} = d\lambda \qquad (VI.12)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mărimea $\lambda = \frac{n_i^0 - n_i}{\nu_i}$ este o coordonată de reacție și indică gradul de desfășurare al procesului. Zemansky a denumit această mărime grad de reacție, iar De Donder a definit-o grad de avansare al reacției și are valori între 0 și 1 ($0 \leq \lambda \leq 1$).

În condiții de T și V constante variația infinitezimală a energiei interne este:

$$(dE)_{T,V} = -\left[\frac{\partial E}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial E}{\partial n_2} dn_2 + ... + \frac{\partial E}{\partial n_i} dn_i\right] + \\ + \frac{\partial E}{\partial n_1'} dn_1' + \frac{\partial E}{\partial n_2'} dn_2' + ... + \frac{\partial E}{\partial n_i'} dn_i' \qquad (VI.13)$$

Dacă se înlocuiesc variațiile infinitezimale ale numerelor de moli ale reactanților și produșilor de reacție cu valorile date de relația (VI.12), ecuația (VI.13) devine:

$$(dE)_{T,V} = \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i'} \nu_i' d\lambda - \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i d\lambda = \left[\sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i'} \nu_i' - \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i\right] d\lambda \qquad (VI.14)$$

Notând $\frac{d}{d\lambda} = \Delta$, $\frac{dE}{d\lambda} = \Delta E_{T,V}$ reprezintă variația stoechiometrică a energiei interne la volum și temperatură constante, în cursul unei reacții chimice:

$$\Delta E_{T,V} = \sum_i \nu_i' \frac{\partial E}{\partial n_i'} - \sum_i \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \qquad (VI.15)$$

Ecuația (VI.15) arată că variația stoechiometrică de energie internă, $\Delta E_{T,V}$ se calculează ca o mărime de bilanț.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.1.2 Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne

Odată cu introducerea gradului de avansare al reacției, ecuația (VI.7) sub forma:

$$E = E\left(T, V, n_1, n_2, ..., n_i, n_1', n_2', ..., n_i'\right)$$

devine:

$$E = E\left(T, V, n_1^0, n_2^0, ..., n_i^0, \lambda\right) \qquad \text{(VI.16)}$$

sau

$$E = E\left(T, V, \lambda\right)$$

deoarece n_i^0 = constante ; astfel că variația infinitezimală a energiei se exprimă simplificat astfel:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(VI.17)}$$

Sensul fizic al derivatelor parțiale ale energiei interne în raport cu parametrii asociați se pune în evidență combinând formularea principiului întâi (VI.11) cu ecuația (VI.17):

$$dQ = dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda + PdV$$

sau:

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(VI.18)}$$

- Dacă se consideră V și λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = C_{V,\lambda} \qquad \text{(VI.19)}$$

definește *capacitatea calorică* (molară) la volum și compoziție constante $C_{V,\lambda}$ și reprezintă cantitatea de căldură dată unui mol din sistem pentru a-și mări temperatura cu 1°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ La T şi λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P = l_{T,\lambda} \qquad (VI.20)$$

defineşte *căldura latentă de expansiune*, $l_{T,\lambda}$, şi este cantitatea de căldură care trebuie dată sistemului pentru a-şi menţine temperatura constantă, la creşterea volumului cu o unitate, în absenţa reacţiilor chimice.

Această căldură izotermă de expansiune, ale cărei dimensiuni coincid cu ale presiunii este compusă din doi termeni: unul este presiunea externă P, şi celălalt $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$ reflectă atracţia reciprocă a moleculelor şi se numeşte presiune internă. Această presiune internă este valoric mică pentru gazele reale (comparativ cu valoarea presiunii externe) şi este mare pentru solide şi lichide.

➢ În sfârşit la T şi V constante se obţine efectul termic al reacţiei:

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \Delta E_{T,V} = l_{T,V} \qquad (VI.21)$$

În limbaj termodinamic, $\Delta E_{T,V}$ este *căldura de reacţie* la temperatură şi volum constante, care în acord cu convenţia generală de semn poate fi:

- $\Delta E < 0$ pentru reacţii exoterme (exoenergetice);
- $\Delta E > 0$ pentru reacţii endoterme (endoenergetice).

Cu ajutorul semnificaţiilor derivatelor parţiale ale energiei interne ecuaţia (VI.18) se formulează astfel:

$$dQ = C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}dV + \Delta E_{T,V}d\lambda \qquad (VI.22)$$

VI.2 Entalpia

Este mult mai convenabil să se formuleze principiul întâi al termodinamicii alegând ca variabile independente ale sistemului presiunea şi temperatura. Constanţa acestor parametrii de stare este mult mai frecvent întâlnită în practică, comparativ cu procesele care decurg la volum şi temperatură constante.

Perechea de variabile temperatură şi presiune reprezintă, în cele mai multe cazuri, condiţiile fireşti de desfăşurare ale proceselor fizico-chimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Principiul întâi s-a adaptat condițiilor menționate, definindu-se o nouă funcție de stare, *entalpia* (în greacă înseamnă conținut caloric), căreia i se asociază variabilele T, P şi λ.

Pentru un sistem cu i componenți $H = H\left(T,P,n_1^o,n_2^0,...,n_i^0,\lambda\right)$ sau simplificat H= H(T,P,λ), principiul întâi se reformulează în funcție de entalpie H = E + PV astfel:

$$dH = d\left(E + PV\right) = dE + PdV + VdP \qquad (VI.23)$$

Ținând seama de expresia principiului întâi dată de ecuația (VI.11) se obține:

$$dQ = dH - VdP \qquad (VI.24)$$

Entalpia se mai numeşte şi *funcția calorică Gibbs*, *conținut caloric sau căldură internă* şi este o proprietate extensivă a sistemului întocmai ca energia internă. De asemenea variația ei elementară se exprimă printr-o diferențială totală exactă, ceea ce fizic înseamnă că ea depinde numai de starea inițială şi finală a sistemului.

Variația infinitezimală a entalpiei este:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad (VI.25)$$

Pentru o reacție chimică variația de entalpie este dată de o relație similară celei (VI.15):

$$\Delta H_{T,V} = \sum_i \nu_i' \frac{\partial H}{\partial n_i'} - \sum_i \nu_i \frac{\partial H}{\partial n_i} = \sum_i \overline{H_i'} - \sum_i \overline{H_i}$$

VI.2.1. Semnificația derivatelor parțiale ale entalpiei

Sensul fizic al derivatelor parțiale ale entalpiei în raport cu parametrii asociați se pune în evidență combinând formularea principiului întâi dată de ecuația (VI.24) cu ecuația (VI.25):

$$dQ = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda - VdP$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VI.26)}$$

➢ Dacă se consideră P şi λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_{P,\lambda} \qquad \text{(VI.27)}$$

defineşte *capacitatea calorică* (molară) la presiune şi compoziţie constante, $C_{P,\lambda}$, şi reprezintă cantitatea de căldură care trebuie dată unui mol din sistem pentru a-şi mări temperatura cu 1°C.

➢ La T şi λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dP}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = h_{T,\lambda} \qquad \text{(VI.28)}$$

defineşte *căldura latentă de comprimare*, $h_{T,\lambda}$, care este întotdeauna o mărime negativă şi reprezintă căldura cedată de sistem la creşterea presiunii cu o unitate în urma comprimării sistemului la temperatură şi compoziţie constante.

➢ Dacă se menţin constante T şi P efectul termic:

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = h_{T,P} = \Delta H_{T,P} \qquad \text{(VI.29)}$$

defineşte *căldura de reacţie* la temperatură şi presiune constante şi reprezintă efectul termic asociat unei reacţii chimice la T şi P constante, care poate fi:

- $\Delta H < 0$ pentru reacţii exoterme (exoenergetice);
- $\Delta H > 0$ pentru reacţii endoterme (endoenergetice).

Substituind semnificaţiile derivatelor parţiale ale entalpiei în ecuaţia (VI.26), principiul întâi se formulează astfel:

$$dQ = C_{P,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dP + \Delta H_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VI.30)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuațiile (VI.22) și (VI.30) sugerează posibilitatea stabilirii corelațiilor:

$$C_{V,\lambda} \rightarrow C_{P,\lambda}$$
$$l_{T,\lambda} \rightarrow h_{T,\lambda}$$
$$\Delta E_{T,V} \rightarrow \Delta H_{T,P}$$

Pentru aceasta se consideră că đQ este căldura absorbită de sistem în urma unui proces care poate avea loc la diferite perechi de variabile: (T, V) sau (T, P). Cele patru variabile posibile T, V, P și λ sunt legate între ele printr-o ecuație de stare F(T,V,P,λ)=0, care explicitată în raport cu volumul este V=V(T, P, λ).

Variația elementară a volumului va fi:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VI.31)}$$

Dacă ecuația (VI.31) se introduce în expresia principiului întâi formulat prin ecuația (VI.22) se obține:

$$đQ = C_{V,\lambda} dT + l_{T,\lambda}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda\right] + \Delta E_{T,V} d\lambda \quad \text{(VI.32)}$$

Grupând convenabil termenii se poate scrie:

$$đQ = \left[C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\right] dT + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left[l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V}\right] d\lambda$$

Această ecuație se poate egala cu ecuația (VI.30), ambele reprezentând principiul întâi în variabilele T, P și λ:

$$\left[C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\right] dT + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left[l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V}\right] d\lambda = C_{P,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dP + \Delta H_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VI.33)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin identificarea coeficienților variațiilor dT, dP și dλ din ecuația (VI.33) se obțin egalitățile:

- $$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] \qquad (VI.34)$$

- $$h_{T,\lambda} = l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} \qquad (VI.35)$$

Ținând seama de expresiile pentru $h_{T,\lambda}$ și $l_{T,\lambda}$ relația (VI.35) se mai poate scrie:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] \qquad (VI.36)$$

- $$\Delta H_{T,P} = l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V} = \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] + \Delta E_{T,V} \qquad (VI.37)$$

Dacă ecuația (VI.34) se particularizează pentru un gaz ideal, ținându-se seama că $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = 0$ se obține:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + P\frac{R}{P} = C_{V,\lambda} + R$$

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + R \qquad (VI.38)$$

ceea ce reprezintă cunoscuta *relație a lui Mayer* de legătură între C_P și C_V în cazul gazelor ideale.

Dacă se particularizează ecuația (VI.37) pentru o reacție care are loc în sistem de gaze ideale, se obține:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + P\Delta V_{T,P} \qquad (VI.39)$$

în care $\Delta V_{T,P}$ este variația stoechiometrică de volum asociată procesului considerat:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta V = \sum_i \nu_i' \overline{V}_i' - \sum_i \nu_i \overline{V}_i$$

care pentru gazul ideal este:

$$\Delta V = V\left(\sum_i \nu_i' - \sum_i \nu_i\right) = V\Delta\nu = \frac{RT}{P}\Delta\nu \qquad \text{(VI.40)}$$

Astfel că relația (VI.39) devine:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + RT\Delta\nu \qquad \text{(VI.41)}$$

Exemplu numeric:

La arderea completă a unui gram de colesterol, $C_{27}H_{46}O$, în condiții standard, la presiune constantă, se degajă 10438,9 calorii. Să se calculeze variația de energie internă în condiții standard.

Rezolvare:

$$C_{27}H_{46}O(s) + 38O_2(g) \rightarrow 27CO_2(g) + 23H_2O(l)$$

Potrivit ecuației (VI.41) se poate scrie:

$$\Delta E_{T,V} = \Delta H_{T,P} - RT\Delta\nu = -10438{,}9 \cdot 386 - 1{,}987 \cdot 298 \cdot (-11) =$$
$$= -4022902{,}01\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} = -4022{,}9\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

VI.3 Aplicații ale principiului întâi în procese fizice

Principiul întâi al termodinamicii permite concretizare fenomenelor fizice prin mărimi energetice asociate transformărilor fizice corespunzătoare.

VI.3.1 Efecte termice în schimbări de stare

Trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare în altă stare de agregare, dintr-o formă alotropă sau polimorfă în altă formă alotropă sau polimorfă, reprezintă o schimbare de stare (transformare de fază). Astfel, substanța A poate suferi următoarele transformări:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- $A_{(s)} \leftrightarrow A_{(l)}$; *topire;*
- $A_{(l)} \leftrightarrow A_{(g)}$; *vaporizare*;
- $A_{(s)} \leftrightarrow A_{(g)}$; *sublimare*;
- $A_{(modif.\ I)} \leftrightarrow A_{(modif.\ II)}$; *transformare alotropă a elementelor sau polimorfă a combinațiilor.*

Efectele termice care însoțesc aceste transformări, la o anumită temperatură şi presiune, se exprimă în raport cu variația entalpiei, calculată ca diferența dintre entalpia stării finale şi a stării inițiale a sistemului considerat, în acord cu principiul întâi al termodinamicii.

Schimbarea stării de agregare a unui corp pur C se poate reda schematic prin echilibrul celor două faze α şi β:

$$C^{\alpha} \leftrightarrow C^{\beta}$$

Echilibrul de fază este dinamic, în orice moment trec dintr-o fază în alta dn moli, deci, pentru o transformare elementară $dn^{\alpha} = dn^{\beta}$:

$$dH = H^{\beta}dn^{\beta} - H^{\alpha}dn^{\alpha} = \left(H^{\beta} - H^{\alpha}\right)dn \qquad \text{(VI.42)}$$

în care H^{α} şi H^{β} sunt entalpiile corpului în cele două faze.

Pentru un proces integral $dn = d\lambda$ şi deci $dH/d\lambda = \Delta H$ rezultă că:

$$\Delta H = H^{\beta} - H^{\alpha}$$

Ordinea valorilor termice este următoarea:

$$\Delta^{tr}H < \Delta^{t}H < \Delta^{v}H < \Delta^{sb}H$$

unde:

- $\Delta^{tr}H$ este efectul termic care însoțeşte o transformare alotropă sau polimorfă;
- $\Delta^{t}H$ este efectul termic care însoțeşte topirea;
- $\Delta^{v}H$ este efectul termic care însoțeşte vaporizarea;
- $\Delta^{sb}H$ este efectul termic care însoțeşte sublimarea.

Aceste efecte termice sunt tabelate pentru foarte multe corpuri.
Efectele antagoniste (topire-solidificare; vaporizare-condensare) sunt caracterizate de efecte termice egale dar de semn contrar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectele termice care însoțesc trecerea dintr-o formă polimorfă în alta prezintă importanță în industria farmaceutică, deoarece sunt direct legate de biodisponibilitate care reprezintă fracțiunea de substanță medicamentoasă absorbită dintr-o formă farmaceutică, comparativ cu o altă formă farmaceutică care ar permite ca 100% din substanța activă conținută să fie absorbită rapid.

VI.3.2 Efecte termice asociate dizolvării şi diluării

Fenomenul de dizolvare se caracterizează prin stări de agregare diferite ale componenților inițiali, regăsiți după proces, în fază unică.

Acest fenomen se poate exemplifica prin dizolvarea solidelor în lichide cu formarea unui sistem lichid.

În acest proces intervin şi călduri latente de tranziție dintr-o stare de agregare în alta, astfel că efectele termice asociate dizolvării depăşesc valoric mult pe cele de amestecare.

Dacă se consideră dizolvarea unei cantități dintr-un solid, n_2 moli, în cantitatea de apă, n_1 moli, pentru a obține o concentrație finală m, se poate scrie variația elementară de entalpie:

$$dH = \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 - H_1^0 dn_1 - H_2^s dn_2 \qquad \text{(VI.43)}$$

unde:

- H_1^0 este funcția calorică molară a solventului pur;
- H_2^s este funcția calorică molară a substanței solide;
- $\bar{H}_1$ şi $\bar{H}_2$ sunt mărimi molare parțiale ale solventului respectiv dizolvatului în soluția de molalitate m.

Prin gruparea convenabilă a termenilor se poate scrie:

$$dH = \left(\bar{H}_1 - H_1^0\right) dn_1 + \left(\bar{H}_2 - H_2^s\right) dn_2 \qquad \text{(VI.44)}$$

care prin integrare duce la obținerea efectului termic integral:

$$\Delta H = \left(\bar{H}_1 - H_1^0\right) n_1 + \left(\bar{H}_2 - H_2^s\right) n_2 \qquad \text{(VI.45)}$$

Raportul dintre efectul termic exprimat prin ecuația (VI.45) şi numărul de moli de substanță dizolvată defineşte *căldura integrală de dizolvare*, $\Delta^i H_{diz}$:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2}\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right) + \left(\overline{H}_2 - H_2^s\right) \qquad \text{(VI.46)}$$

care reprezintă cantitatea de căldură care însoțește dizolvarea unui mol de substanță solidă într-o anumită cantitate de solvent, pentru a obține o soluție de concentrație prestabilită.

$\Delta^i H_{diz}$ este o mărime intensivă (raport de două mărimi extensive) şi depinde de concentrația soluției prin intermediul entalpiilor molare parțiale, $\overline{H}_1$ şi $\overline{H}_2$.

La diluție extremă:

$$\lim_{n_2 \to 0} \overline{H}_2 = \overline{H}_2^0$$

şi respectiv:

$$\lim_{n_2 \to 0} \overline{H}_1 = H_1^0$$

ceea ce duce la *căldura integrală de dizolvare la diluție extremă*:

$$\lim_{n_2 \to 0} \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{diz}^0 = \overline{H}_2^0 - H_2^s \qquad \text{(VI.47)}$$

$\Delta^i H_{diz}^0$, se numeşte *căldură primă (standard) de dizolvare* şi reprezintă efectul termic asociat dizolvării unui mol de sare într-o cantitate atât de mare de solvent încât să rezulte o soluție infinit diluată.

La cealaltă extremă, la saturație, efectul termic care însoțeşte dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate de solvent pentru formarea unei soluții saturate defineşte *căldura totală de dizolvare* sau *căldura integrală de dizolvare la saturație*, $\Delta^i H_{diz}^{sat}$:

$$\Delta^i H_{diz}^{sat} = \overline{H}_2^{sat} - H_2^s \qquad \text{(VI.48)}$$

Prin derivarea ecuației (VI.45) în raport cu numărul de moli de solvent se obține căldura diferențială de diluare, $\Delta^d H_{dil}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \overline{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil} \qquad \text{(VI.49)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi reprezintă efectul termic care însoţeşte diluarea unei cantităţi mari de soluţie prin adaosul unui mol de solvent, astfel încât concentraţia finală a soluţiei să rămână practic constantă.

Prin derivarea aceleiaşi ecuaţii (VI.45) dar în raport cu numărul de moli de substanţă dizolvată se obţine *căldura diferenţială de dizolvare*, $\Delta^d H_{diz}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2 - H_2^s = \Delta^d H_{diz} \qquad \text{(VI.50)}$$

şi este efectul termic care însoţeşte dizolvarea unui mol de substanţă într-o cantitate foarte mare de soluţie astfel încât concentraţia ei să rămână neschimbată.

Căldurile diferenţiale sunt mărimi intensive, pot fi exoterme sau endoterme, sunt mici ca valoare şi depind de concentraţie.

La diluţie extremă, căldura diferenţială de dizolvare se identifică cu căldura primă de dizolvare:

$$\lim_{n_2 \to 0} \Delta^d H_{diz} = \Delta^d H_{diz}^0 = \bar{H}_2^0 - H_2^s = \Delta^i H_{diz}^0 \qquad \text{(VI.51)}$$

La saturaţie căldura diferenţială de dizolvare este numită *căldură ultimă de dizolvare*, $\Delta^d H_{diz}^{sat}$:

$$\lim_{n_1 \to 0} \Delta^d H_{diz} = \Delta^d H_{diz}^{sat} = \bar{H}_2^{sat} - H_2^s \qquad \text{(VI.52)}$$

şi reprezintă efectul termic care însoţeşte dizolvarea unui mol de substanţă într-o soluţie nesaturată care conţine un mol de substanţă solidă pentru a obţine o soluţie saturată.

Acest efect intervine la echilibrul de fază dintre o soluţie saturată şi solidul pur.

Introducând ecuaţiile (VI.49) şi (VI.50) în expresia căldurii integrale de dizolvare (ec. VI.46) se obţine:

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2} \Delta^d H_{dil} + \Delta^d H_{diz} \qquad \text{(VI.53)}$$

expresie care permite obţinerea căldurilor diferenţiale prin derivare în raport cu n_1, n_2 sau n_1/n_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, derivând ecuația (VI.53) în raport cu n_1/n_2, rezultă:

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial (n_1\ n_2)} = \overline{H}_1 - H_1^0 + \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{\partial \left(\overline{H}_1 - H_1^0\right)}{\partial (n_1\ n_2)} + \frac{\partial \left(\overline{H}_2 - H_2^s\right)}{\partial (n_1\ n_2)}$$

În acord cu ecuația Gibbs-Duhem (V.52 şi V.53) suma ultimilor doi termeni este nulă, deci:

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial (n_1\ n_2)} = \overline{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil} \qquad \text{(VI.54)}$$

Dacă se cunoaşte dependența $\Delta^i H_{diz} - (n_1/n_2)$, atunci tangenta (derivata) într-un punct corespunzător unei anumite valori pentru raportul n_1/n_2 este tocmai căldura diferențială de diluare.

Dacă ecuația (VI.53) se derivează în raport cu n_2, se obține:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2} \Delta^d H_{dil} = -\frac{n_1}{n_2^2} \left(\overline{H}_1 - H_1^0\right) \qquad \text{(VI.55)}$$

sau:

$$n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2} \Delta^d H_{dil} \qquad \text{(VI.56)}$$

Cu ecuația (VI.56) expresia căldurii integrale de dizolvare (VI.53) devine:

$$\Delta^i H_{diz} = -n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} + \Delta^d H_{diz} \qquad \text{(VI.57)}$$

sau:

$$\Delta^d H_{diz} = \Delta^i H_{diz} + n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} \qquad \text{(VI.58)}$$

Dacă ecuația (VI.53) se derivează în raport cu n_1, se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{1}{n_2}\Delta^d H_{dil} \qquad \text{(VI.59)}$$

Integrarea ecuației (VI.59) între limitele n_1, corespunzătoare unei concentrații n_1/n_2 și $n_1 \to \infty$ corespunzătoare diluției extreme, se obține:

$$\int_{n_1}^{\infty} d\Delta^i H_{diz} = \frac{1}{n_2}\int_{n_1}^{\infty} \Delta^d H_{dil} dn_1$$

adică:

$$\Delta^i H^0_{diz} - \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{dil}$$

sau:

$$\Delta^i H^0_{diz} = \Delta^i H_{diz} + \Delta^i H_{dil} \qquad \text{(VI.60)}$$

În procesul de diluare se definește și *căldura integrală de diluare,* $\Delta^i H_{dil}$, care reprezintă efectul termic care însoțește adaosul unei cantități foarte mari de solvent (practic infinită) la o soluție de concentrație dată, care conține un mol de substanță dizolvat, pentru a se obține o soluție infinit diluată.

Schematic se poate reprezenta astfel:

$$n_2 NaCl \cdot n_1 H_2O(\text{solutie}) + n_1' H_2O(l) =$$
$$= n_2 NaCl \cdot (n_1 + n_1') H_2O(\text{solutie de concentratie } m \to 0)$$

$$\Delta H = (n_1 + n_1')\bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 - n_1 \bar{H}_1 - n_1' H_1^0 - n_2 \bar{H}_2 \qquad \text{(VI.61)}$$

La diluție infinită $\bar{H}_1^0 = H_1^0$, astfel încât ecuația (VI.61) devine:

$$\Delta H = n_1\left(\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1\right) + n_2\left(\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2\right) \qquad \text{(VI.62)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{dil} = \frac{n_1}{n_2}\left(\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1\right) + \left(\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2\right)$$

sau:

$$\Delta^i H_{dil} = -\frac{n_1}{n_2}\left(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0\right) - \left(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0\right) \qquad \text{(VI.63)}$$

în care $\bar{H}_1^0 = H_1^0$ şi $\bar{H}_2^0$ sunt entalpiile molare parţiale în soluţii infinit diluate. Căldura integrală de diluare este o mărime intensivă şi variază cu concentraţia.

Ecuaţiile întâlnite în acest paragraf se pot restrânge prin substituirea diferenţelor de entalpii cu mărimi relative L, cu următoarele semnificaţii:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 = \bar{H}_1 - H_1 \qquad \text{(VI.64)}$$

unde $\bar{L}_1$ este entalpia molară parţială relativă a solventului.
Entalpia molară parţială relativă a substanţei dizolvate este:

$$\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 \qquad \text{(VI.65)}$$

Se defineşte şi entalpia relativă a substanţei dizolvate independentă de concentraţie:

$$L_2^s = H_2^s - \bar{H}_2^0 \qquad \text{(VI.66)}$$

Mărimile termice prezentate pentru dizolvare şi diluare pot fi obţinute prin măsurători directe. Efectele diferenţiale rezultă ca extrapolări ale datelor experimentale.

Exemplu numeric:

Căldura de dizolvare a m moli de $NaIO_3$ în 1000g apă la 25°C este dată (în calorii) de ecuaţia:

$\Delta H = 4896{,}78m - 202{,}57m^2 + 14{,}49m^3 - 1{,}23m^4 \quad (m \leq 4)$

Să se calculeze şi să se particularizeze pentru m = 0,5:

a) căldura integrală de dizolvare;
b) căldura diferenţială de dizolvare;
c) căldura diferenţială de diluare;
d) căldura integrală de diluare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

a) $$\Delta^i H_{diz} = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{\Delta H}{m} = 4896{,}78 - 202{,}57m + 14{,}49m^2 - 1{,}23m^3$$

$$\Delta^i H_{diz}(m = 0{,}5) = 4798{,}96\ cal/mol = 20{,}059\ kJ/mol$$

b) $$\Delta^d H_{diz} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial\ n_2}\right)_{n_1} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial\ m}\right)_{n_1} = 4896{,}78 - 405{,}14m + 43{,}47m^2 - 4{,}92m^3$$

$$\Delta^d H_{diz}(m = 0{,}5) = 4704{,}46\ cal/mol = 19{,}66\ kJ/mol$$

c) $$\Delta^d H_{dil} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2}$$

Se utilizează relația:

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} + \Delta^d H_{diz}\text{, astfel că:}$$

$$\Delta^d H_{dil} = \frac{\Delta^i H_{diz} - \Delta^d H_{diz}}{\frac{n_1}{n_2}} = \frac{m\left(\Delta^i H_{diz} - \Delta^d H_{diz}\right)}{55{,}5}$$

$$\Delta^d H_{dil} = \frac{m\left(4896{,}78 - 202{,}57m + 14{,}49m^2 - 1{,}23m^3\right)}{55{,}5} +$$

$$+ \frac{m\left(-4896{,}78 + 405{,}14m - 43{,}47m^2 + 4{,}92m^3\right)}{55{,}5} =$$

$$= 3{,}646m^2 - 0{,}521m^3 + 0{,}0664m^4$$

$$\Delta^i H_{dil}(m = 0{,}5) = 0{,}850\ cal/mol = 3{,}553\ J/mol.$$

d) $$\Delta^i H_{dil} = -\frac{n_1}{n_2}\left(\overline{H_1} - H_1^0\right) - \left(\overline{H_2} - \overline{H_2^0}\right) =$$

$$= -\frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} - \left(\overline{H_2} - H_2^S + H_2^S - \overline{H_2^0}\right) =$$

$$= -\frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} - \left(\overline{H_2} - H_2^S\right) + \left(\overline{H_2^0} - H_2^S\right) = -\frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} - \Delta^d H_{diz} + \Delta^i H_{diz}^0$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\lim_{m\to 0}\Delta^{i}H_{diz} = \Delta^{i}H^{0}_{diz} = 4896{,}78\ \text{cal/mol} = 20{,}468\ \text{J/mol}.$$

$$\Delta^{d}H_{dil} = -\frac{55{,}55}{m}\left(3{,}646m^{2} - 0{,}521m^{3} + 0{,}0664m^{4}\right) -$$

$$- 4896{,}78 + 405{,}14m - 43{,}47m^{2} +$$

$$+ 4{,}92m^{3} + 4896{,}78 = 202{,}57m - 14{,}53m^{2} + 1{,}23m^{3}$$

$$\Delta^{d}H_{dil}(m = 0{,}5) = 97{,}8\ \text{cal/mol} = 408{,}804\ \text{J/mol}.$$

VI.3.3 Călduri de amestecare

Sistemele omogene formate din doi sau mai mulți componenți pot fi obținute din componenți care se găsesc în aceeași stare de agregare prin procesul de *amestecare*.

Deci la amestecare componenții inițiali sunt în aceeași stare de agregare cu soluția finală.

Efectul termic de amestecare însoțește trecerea unor componenți, aflați în aceeași stare de agregare. din starea pură în starea de amestec, la T și V constante (E^{M}) sau la T și P constante (H^{M}).

Dacă se consideră corpurile A_1, A_2,..., A_i reprezentate de numerele de moli n_1, n_2,...,n_i cu entalpiile corespunzătoare H_1, H_2,...,H_i, se pot scrie entalpiile înainte (inițial) și după (final) amestecare.

$$H_{initial} = \sum_{i} n_i H_i \qquad \text{(VI.67)}$$

$$H_{final} = \sum_{i} n_i \overline{H}_i \qquad \text{(VI.68)}$$

Variația integrală a entalpiilor de amestecare va fi:

$$\Delta H = \sum_{i} n_i \overline{H}_i - \sum_{i} n_i H_i \qquad \text{(VI.69)}$$

sau:

$$\Delta H = \sum_{i} n_i \left(\overline{H}_i - H_i\right) \qquad \text{(VI.70)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Variația integrală a entalpiei de amestecare se notează cu $\mathbf{H}^M = \Delta H$ (căldură de amestecare). Uzual se lucrează cu căldura molară de amestecare, adică:

$$H^M = \frac{\mathbf{H}^M}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \left(\overline{H}_i - H_i\right) \qquad \text{(VI.71)}$$

În sisteme fără reacții, mărimile molare parțiale se identifică cu mărimile molare şi în acest caz amestecarea se face fără efect termic.

Analog, se poate trata procesul de amestecare la T şi V constante, obținându-se expresia pentru energia internă de amestecare.

Ecuațiile generale ale mărimilor molare parțiale se aplică şi entalpiilor molare parțiale ale componenților unui sistem.

Entalpiile molare parțiale nu se obțin în valoare absolută ci numai ca diferențe $\overline{H}_i - H_i$. Căldura de amestecare se determină calorimetric, astfel că dependența $H^M = H^M(x_2)$ poate fi cunoscută. În cazul unui sistem binar diferențele $\overline{H}_1 - H_1$ şi $\overline{H}_2 - H_2$ se obțin prin metoda intersecțiilor din reprezentarea grafică $H^M = H^M(x_2)$ (paragraful V.5.3).

Adaptarea ecuațiilor (V.62) şi (V63) pentru amestecare duce la expresiile:

$$\overline{H}_1 - H_1 = H^M - x_2 \frac{\partial H^M}{\partial x_2} \qquad \text{(VI.72)}$$

şi:

$$\overline{H}_2 - H_2 = H^M + x_1 \frac{\partial H^M}{\partial x_2} \qquad \text{(VI.73)}$$

Efectele termice se înregistrează şi la amestecarea unor soluții, de exemplu la formarea unei soluții ternare din soluțiile binare corespunzătoare.

Amestecarea soluțiilor este însoțită de efecte termice chiar dacă sistemele inițiale au aceeaşi natură chimică (soluții apoase de electroliți aflate înainte de amestecare la concentrații diferite).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.4 Aplicațiile principiului întâi la reacții chimice. Termochimia

Un capitol special al aplicațiilor principiului întâi al termodinamicii îl constituie *termochimia* care studiază efectele termice care însoțesc reacțiile chimice.

În tratarea termodinamică a reacțiilor se determină variația de entalpie, $\Delta H_{T,P}$, pentru reacțiile la T și P constante, și variația energiei interne, $\Delta E_{T,V}$, pentru cele care decurg la T și V constante.

Caracterizarea termochimică a reacțiilor impune indicarea efectelor termice standard care le însoțesc. Condițiile standard sunt reprezentate de presiunea P=1atm și temperatura T=298,16K (25°C).

Ca stare de referință pentru reactanți și produșii de reacție se consideră:

- pentru soluții concentrația 1M
- pentru solide starea cea mai stabilă la temperatură și presiune standard în condiții standard;
- pentru gaze, starea de referință este P=1atm și, mai recent, P=1bar și T=25°C

Reacțiile pot avea loc cu absorbție de căldură, adică sunt ***endoterme*** (endoenergetice) cu efect termic asociat pozitiv, sau cu degajare de căldură, ***exoterme*** (exoenergetice) cu efect termic asociat negativ.

Pentru orice reacție termochimică este obligatoriu să se indice starea de agregare (s, l, g), precum și modificația cristalină (forma alotropă sau polimorfă) a reactanților și produșilor de reacție. Efectele termice care însoțesc schimbările de stare de agregare sau alte modificații de natură fizică se adaugă la efectul energetic al reacției respective.

În studiile termochimice nu se obțin informații privind valoarea absolută a conținutului caloric al substanțelor ci numai variația sa în urma unui proces în raport cu o referință convențională.

Efectele termice înscrise alături de reacțiile chimice se referă la cantitatea (în moli) a produsului de reacție, fără să se mai specifice numărul respectiv de moli în unitatea de măsură.

Astfel pentru o reacție care are loc după schema generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \nu_i' A_i'$$

ecuația pentru bilanțul de entalpie care însoțește reacția este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i' \overline{H}_i' - \sum_i \nu_i \overline{H}_i \qquad (VI.74)$$

Regularitățile urmate de efectele termice care însoțesc reacțiile chimice sunt stabilite de legile termochimiei.

VI.4.1 Legea Lavoisier-Laplace

Primele măsurători termochimice au fost efectuate de Lavoisier folosind un calorimetru cu gheață. Rezultatele obținute l-au condus la enunțarea primei legi a termochimiei, potrivit căreia pentru două procese inverse, căldurile asociate sunt egale şi de semn contrar.

Enunțul complet dat de Lavoisier şi Laplace este: *cantitatea de căldură absorbită sau degajată la descompunerea unui corp compus din elemente este egală cu căldura degajată sau absorbită la formarea compusului din elemente.*

Această lege are un caracter axiomatic şi rezultă foarte uşor din bilanțul entalpiei în procese inverse care decurg la aceeaşi temperatură şi presiune.

VI.4.2 Legea lui Hess

În 1840, pe baza unui număr mare de măsurători calorimetrice executate de însuşi Hess, s-a dedus următoarea lege: *„căldura de reacție* ($\Delta H_{T,P}$, $\Delta E_{T,V}$) *nu depinde de drumul urmat de reacție, adică de etapele ei intermediare, ci e numai de natura şi starea reactanților şi produşilor de reacție".*

Legea lui Hess este o consecință directă a principiului întâi al termodinamicii, dar interesant este faptul că ea a fost descoperită în mod empiric înaintea fundamentării acestui principiu.

Suportul matematic al acestei legi este proprietatea de diferențială totală exactă a variațiilor dH şi dE.

Ca urmare a acestei legi ecuațiile termochimice pot fi adunate, scăzute, inversate, amplificate întocmai ca cele algebrice, toate operațiile afectând corespunzător valorile şi semnul mărimilor energetice asociate proceselor chimice. Justificarea fizică a acestor operații este dată de caracterul extensiv al entalpiei respectiv energiei interne.

Exemplu numeric:

Să se calculeze efectul termic al reacției:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\text{glucoză(aq)} + \text{ATP(aq)} \rightarrow \text{glucoză-6-fosfat(aq)} + \text{ADP(aq)} \qquad \Delta H_x = \overset{?}{}$$

(unde: ATP este acidul adenozintrifosforic, iar ADP acidul adenozindifosforic) cunoscând efectele termice pentru reacțiile:

1. $\text{glucoză(aq)} + H_3PO_4\text{(aq)} \rightarrow \text{glucoză-6-fosfat(aq)} \qquad \Delta H_1 = 3$ kcal
2. $\text{ATP(aq)} \xrightarrow{\textit{hidroliza}} \text{ADP(aq)} + H_3PO_4\text{(aq)} \qquad \Delta H_2 = -5$ kcal

Rezolvare:

Procesul chimic al cărui efect termic trebuie calculat se obține prin adunarea celor două procese reprezentate de reacțiile 1 și 2. Deci:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -2 \text{ kcal}$$

Utilitatea aplicării legii lui Hess se confirmă prin caracterizarea energetică a unui număr mare de reacții importante dar greu accesibile unui studiu termochimic direct: reacții foarte rapide sau foarte lente, reacții care decurg în condiții extreme de temperatură sau presiune, etc.

VI.4.3 Legea lui Kirchhoff

Legea lui Kirchhoff stabilește dependența dintre efectul termic asociat unui proces fizic sau chimic și temperatură și este o consecință directă a principiului întâi al termodinamicii. Dacă se ia în considerație un proces care decurge la T și P constante, variația cu temperatura a căldurii procesului $\Delta H_{T,P}$ va fi:

$$\frac{\partial \Delta H_{T,P}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\sum_i \nu_i' \overline{H}_i' - \sum_i \nu_i \overline{H}_i\right] = \sum_i \nu_i' \overline{C}_{P_i}' - \sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i} = \Delta C_P \qquad \text{(VI.75)}$$

Legea lui Kirchhoff permite calcularea căldurii unui proces fizic sau chimic pentru o temperatură dată, cunoscând căldura procesului la o altă temperatură. Acest lucru se poate realiza prin integrarea relației (VI.75):

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \qquad \text{(VI.76)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În raport cu condițiile date rezolvarea integralei conduce la următoarele rezultate:

- Când intervalul de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$ este foarte mic, capacitățile calorice ale corpurilor din sistem sunt practic constante, şi deci:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1) \qquad (VI.77)$$

(ΔH_{T_1} este o entalpie de referință la temperatura T_1, în unele situații referința luându-se entalpia la 0K).

- Când intervalul de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$ este mare trebuie să se țină seama de dependența capacității calorice de temperatură:

$$\Delta C_P = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + ... \qquad (VI.78)$$

şi deci:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta\alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta\beta(T_2 - T_1)^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma(T_2 - T_1)^3 + ... \qquad (VI.79)$$

Relația (VI.75) este cunoscută sub numele de forma diferențială a legii lui Kirchhoff, iar (VI.76) forma integrală.

Exemplu numeric:

Căldura standard de formare a $Al_2O_3(s)$ este egală cu –1675 kJ/mol. Să se calculeze căldura de formare a $Al_2O_3(s)$ la 600K, folosind următoarele valori (valabile în intervalul de temperatură 298-1000K):

$C_P(Al, s) = 20{,}67 + 12, 39 \cdot 10^{-3}T$ J/mol.grd

$C_P(Al_2O_3, s) = 114{,}56 + 12, 89 \cdot 10^{-3}T - 34{,}31 \cdot 10^{5}T^{-2}$ J/mol.grd

$C_P(O_2, g) = 31{,}46 + 3{,}39 \cdot 10^{-3}T - 3{,}77 \cdot 10^{5}T^{-2}$ J/mol·grd.

Rezolvare:

Se aplică legea lui Kirchhoff

$\Delta H_T = \Delta H_f^0 + \int_{298}^{873} \Delta C_P \, dT$ pentru reacția:

$$2Al(s) + 3/2O_2(g) = Al_2O_3(s)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta C_P = C_P(Al_2O_3,s) - \frac{3}{2}C_P(O_2,g) - 2C_P(Al,s)$$

$$\Delta H_T = -1675\cdot10^3 + \int_{298}^{873}\left(26{,}03 - 16{,}975\cdot10^{-3}T - 28{,}655\cdot10^5 T^{-2}\right)dT =$$

$$= \text{-1675.}10^3 +$$

$$+\left[26{,}03(873-298) - \frac{16{,}975\cdot10^{-3}}{2}(873^2 - 298^2) - 28{,}655\cdot10^5\,\frac{873-298}{298\cdot873}\right] =$$

= -1 672 080 J/mol

ΔH_T = - 1672,08 kJ/mol.

VI.4.4 Călduri de formare

O utilitate foarte largă în calculele termochimice o au căldurile de formare. Căldura de formare este efectul termic asociat formării din elemente în stare standard a unui mol dintr-o substanță, la temperatură și presiune date.

Pentru a putea compara între ele diferitele călduri de formare ele se iau la o stare de referință sau standard. Se consideră ca stare standard presiunea de o atmosferă și temperatura T. În termochimie această temperatură este 25°C (298,16K) și efectele termice astfel definite se numesc *călduri de formare standard*, $\Delta_f H^0_{298}$, indicele superior se referă la presiunea P=1 atm, iar cel inferior la temperatura T=25 °C (298,16K).

Din definirea căldurilor de formare standard rezultă că *efectul termic standard de formare al elementelor este zero.*

Căldurile de formare sunt tabelate pentru un număr foarte mare de compuși. Pentru marea majoritate a compușilor semnul entalpiei de formare standard este negativ, excepție fac corpurile instabile (atomi liberi, hidrocarburi nesaturate, etc.).

Din ecuația de definire a căldurii de reacție și din legea lui Hess se obține expresia căldurii de reacție în condiții standard din entalpiile de formare standard ale substanțelor participante la reacție:

$$\Delta_r H^0_{298} = \underbrace{\sum_i \nu'_i \left(\Delta_f H^0_{298}\right)'_i}_{\text{produși de reacție}} - \underbrace{\sum_i \nu_i \left(\Delta_f H^0_{298}\right)_i}_{\text{reactanți}} \qquad \text{(VI.80)}$$

Această relație este importantă prin aceea că permite alcătuirea tabelelor de date termochimice pe substanțe și nu pe reacții chimice, care sunt nelimitate ca număr.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplu numeric:

Să se calculeze efectul termic al reacției:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

cunoscând următoarele călduri de formare:

$$\left(\Delta_f H^0_{298}\right)_{C_6H_{12}O_6(s)} = -301{,}14\,\text{kcal/mol}$$
$$\left(\Delta_f H^0_{298}\right)_{O_2(g)} = 0\,(\text{conventional})$$
$$\left(\Delta_f H^0_{298}\right)_{CO_2(g)} = -94{,}05\,\text{kcal/mol}$$
$$\left(\Delta_f H^0_{298}\right)_{H_2O(l)} = -68{,}31\,\text{kcal/mol}$$

Rezolvare:

Aplicând ecuația (VI.80) pentru reacția considerată rezultă:

$$\Delta_r H^0_{298} = 6(-94{,}05) + 6(-68{,}31) - (-301{,}14) = -673{,}02\ \text{kcal}$$

Același rezultat se poate obține aplicând legea lui Hess următorului șir de reacții scrise cu datele problemei:

$6C(s) + 6H_2(g) + 3O_2(g) = C_6H_{12}O_6(s)$	ΔH_1 = -301,14 kcal
$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$	ΔH_2 = -94,05 kcal
$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l)$	ΔH_3 = -68,31 kcal

Se observă că efectul reacției considerate se obține cu relația:

$$\Delta_r H^0_{298} = -\Delta H_1 + 6\Delta H_2 + 6\Delta H_3 = -673{,}02\ \text{kcal}$$

regăsindu-se de fapt ecuația (VI.80).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.4.5 Călduri de combustie

Căldura de combustie este efectul termic care însoţeşte arderea completă a unui mol de compus, la presiunea de o atmosferă şi la o temperatură dată. În termochimie această temperatură este 25°C (298,16K) şi în aceste condiţii se defineşte căldura de ardere (combustie) standard, $\Delta_c H^0_{298}$, care se găseşte tabelată pentru un număr foarte mare de compuşi. Toate valorile entalpiilor de ardere sunt afectate cu semnul minus, prin ardere se cedează căldură.

Din căldurile de combustie se pot calcula căldurile de reacţie după relaţia:

$$\Delta_r H^0_{298} = \underbrace{\sum_i \nu_i \left(\Delta_c H^0_{298}\right)_i}_{\text{reactanti}} - \underbrace{\sum_i \nu'_i \left(\Delta_c H^0_{298}\right)'_i}_{\text{produsi de reactie}} \qquad \text{(VI.81)}$$

obţinută ca şi în cazul căldurilor de formare din ecuaţia de definire a căldurii de reacţie şi din legea lui Hess.

Într-un şir de procese de combustie la care iau parte un compus format din elemente şi fiecare element în parte, aplicând legea lui Hess se poate deduce expresia căldurii de formare a compusului considerat în raport cu căldurile de combustie din şirul considerat:

$$\left[(\Delta_f H)^0_{298}\right]_{AB} = \left[\Delta_c H^0_{298}\right]_A + \left[\Delta_c H^0_{298}\right]_B - \left[\Delta_c H^0_{298}\right]_{AB}$$

sau generalizând:

$$\left[\Delta_f H^0_{298}\right]_C = \sum_{i=1}^{c} \nu_i \left(\Delta_c H^0_{298}\right)_i - \left(\Delta_c H^0_{298}\right)_C \qquad \text{(VI.82)}$$

C simbolizează un compus format din c componenţi.

Căldurile de combustie se determină atât ca scop în sine cât şi pentru determinarea căldurilor standard de formare.

Căldura standard de formare pentru un compus cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_e$ se determină din căldura standard de combustie ($\Delta_c H$) printr-o relaţie rezultată din legea lui Hess:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta_f H^0_{298.15} = -\Delta_c H^0_{298} + a\Delta_f H^0_{298(CO_2g)} + \\ + \frac{b-e}{2}\Delta_f H^0_{298(H_2Ol)} + \frac{e}{2}\Delta_f H^0_{298(HXg)} \qquad \text{(VI.83)}$$

unde: $\Delta_f H^0_{298(CO_2g)}, \Delta_f H^0_{298(H_2Ol)}, \Delta_f H^o_{298(HXg)}$ sunt căldurile standard de formare ale dioxidului de carbon, apei şi acidului halogenat obținut (date cunoscute din tabele).

Exemplu numeric:

Pentru colesterol s-a determinat căldura standard de combustie ca fiind $\Delta_c H^0_{298} = -4036{,}41$kcal/mol. Să se calculeze căldura standard de formare a colesterolului cunoscând căldurile standard de formare pentru apă lichidă şi bioxid de carbon gaz ca fiind –68,32 şi respectiv -94,05 kcal/mol.

Rezolvare:

Cunoscând formula moleculară a colesterolului: $C_{27}H_{46}O$, se foloseşte relația (VI.83):

$$\Delta_f H^0_{298} = -(-4036{,}41) + 27(-94{,}05) + \frac{46}{2}(-68{,}32) = -74{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Căldura de combustie raportată la unitatea de masă poartă numele de ***putere calorică.***

Din căldura de combustie (putere calorică) obținută experimental şi din căldura de formare calculată, se pot trage concluzii referitoare la structura substanțelor studiate: tipuri de legături chimice, izomerie, energie de rezonanță, energia legăturilor π în sisteme organice aromatice, energie de rețea, etc.

S-au propus diferite reguli simple prin care se leagă efectul de combustie de compoziția unei substanțe. De exemplu, după Thornton, căldura de combustie a unei substanțe este de circa –52,5·n kcal/mol (n este numărul atomilor de oxigen necesari arderii complete a unei molecule din substanța considerată).

Asemenea regularități sunt în bună concordanță cu datele experimentale pentru hidrocarburi. Pentru substanțe care conțin oxigen sau alte elemente datele obținute teoretic nu mai sunt în concordanță cu cele experimentale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De asemenea datele experimentale au arătat că trecerea de la un compus organic la omologul său superior determină creşterea căldurii de combustie cu o cantitate practic constantă, circa 157 kcal. Regularitatea aceasta se aplică fără abateri începând cu termenii în C_5. În felul acesta se pot calcula apriori călduri de combustie pentru serii de compuşi omologi potrivit faptului că fiecare atom de carbon şi hidrogen care sunt arşi la CO_2 şi H_2O contribuie în aceeaşi măsură la căldura de combustie.

În stabilirea dietelor este foarte important să se cunoască valoarea energetică (putere calorică) a alimentelor.

Spre exemplificare în tabelul VI.1 sunt prezentate valorile căldurilor de combustie pentru o serie de substanţe prezente în alimente.

Tabelul VI.1 Căldurile de combustie pentru o serie de carbohidraţi şi acizi graşi

Compusul	$\Delta_C H \ (kcal \cdot mol^{-1})$	Compusul	$\Delta_C H \ (kcal \cdot mol^{-1})$
Carbohidraţi		Acizi graşi	
Xiloză	561,5	Caproic	831,0
Glucoză	673,0	Lauric	1771,1
Galactoză	670,7	Miristic	2085,8
Fructoză	675,6	Palmitic	2398,4
Sucroză	1349,6	Stearic	2711,8
Lactoză	1350,8	Oleic	2657,0
Maltoză	1350,2		

VI.4.6 Energii de legătură

Căldura unei reacţii se poate calcula şi prin intermediul *energiei de legătură* care reprezintă cantitatea de energie dată unui mol de substanţă pentru ruperea unei anumite legături şi separarea atomilor sau radicalilor formaţi.

Efectul termic al unei reacţii este egal cu diferenţa dintre energiile legăturilor rupte şi ale celor formate:

$$(\Delta_r H)_{T,P} = \sum_i (n_i \varepsilon_i)_{rupte} - \sum_i (n_i \varepsilon_i)_{formate} \qquad (VI.84)$$

unde n_i reprezintă numărul de legături de tip i cu energia de legătură ε_i.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Însumarea energiilor de legătură pentru toate legăturile chimice dintr-o moleculă se identifică cu valoarea căldurii de formare a moleculei din atomi (căldura atomică de formare).

Energia unei legături chimice include trei tipuri de termeni, reprezentați de energia de disociere, energia de reorganizare a radicalului format la disocierea moleculei și un termen care ține seama de modificarea numărului de interacții între atomii neînvecinați.

Energiile de disociere ale moleculelor biatomice au o semnificație teoretică riguroasă, valoarea lor fiind determinată din spectrele optice ale moleculelor.

Energiile de legătură ale moleculelor mai complicate sunt aproximative deoarece la evaluarea lor de obicei se neglijează interacțiunile dintre ele.

Cunoscând căldurile atomice de formare și utilizând legea lui Hess se pot calcula energii de legătură.

Exemplu numeric:

Să se calculeze energiile legăturilor C-H și C-C din alcani cunoscând entalpiile de formare pentru:

$C(grafit) + 2H_2(g) = CH_4(g)$	$\Delta H_1 = -15,99$ kcal
$2C(grafit) + 3H_2 = C_2H_6(g)$	$\Delta H_2 = -15,52$ kcal
$C(grafit) = C(g)$	$\Delta H_3 = 172,7$ kcal
$H_2(g) = 2H(g)$	$\Delta H_4 = 103,05$ kcal

Rezolvare:

Se pot calcula căldurile atomice de formare pentru metan și etan:

$C(g) + 4H(g) = CH_4(g)$	$\Delta H_5 = -15,99 - 172,7 - 2(103,5) = -394,8$ kcal
$2C(g) + 6H(g) = C_2H_6(g)$	$\Delta H_6 = -15,99 - 2(172,7) - 3(103,5) = -670,10$ kcal

Energiile de disociere în atomi sunt conform legii Lavoisier-Laplace egale și de semn contrar cu căldurile de formare.

$CH_4(g) = C(g) + 4H(g)$	$\Delta H_7 = 394,8$ kcal
$C_2H_6(g) = 2C(g) + 6H(g)$	$\Delta H_8 = 670,10$ kcal

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste energii de disociere în atomi sunt egale cu suma tuturor energiilor de legătură dintr-o moleculă: $\Delta H_7=4\varepsilon_{C-H}$ şi $\Delta H_8=\varepsilon_{C-C} + 6\varepsilon_{C-H}$. Rezolvând acest sistem rezultă: $\varepsilon_{C-H}=98,7$ kcal şi $\varepsilon_{C-C}=78,9$ kcal.

VI.5 Aplicaţii ale principiului întâi în procese metabolice

VI.5.1 Cicluri metabolice

Ciclurile metabolice care se desfăşoară în organismele vii pot fi considerate sisteme termodinamice deschise, în care au loc reacţii consecutive, în cursul cărora se schimbă substanţă între celulele organismului şi mediul înconjurător (vecinătate), mediu care poate fi considerat un substrat celular activ.

Schimbul de substanţă între celulă şi mediul exterior are ca efect regenerarea produşilor iniţiali şi eliminarea de produşi în exterior. Pe seama acestui schimb şi a reacţiilor care au loc se produce o disipare de energie în substrat.

Întrucât sistemele metabolice operează la presiune constantă, funcţia termodinamică cea mai utilă pentru caracterizarea lor energetică este entalpia, ΔH.

Pentru majoritatea sistemelor metabolice, valorile lui ΔH sunt la presiune atmosferică, excepţie fac speciile care trăiesc în adâncul oceanelor.

Un sistem metabolic poate fi reprezentat schematic astfel:

$$X \longrightarrow Y$$

X şi Y pot fi substanţe chimice diferite şi în acest caz este vorba de o transformare chimică a lui X, de obicei catalizată de o enzimă, sau poate fi aceeaşi substanţă şi în acest caz este vorba de o deplasare a lui X dintr-o parte în alta (transportul glucozei prin membrane celulare musculare). Conversia lui X şi Y poate fi reprezentată prin mai multe reacţii consecutive, de exemplu, conversia anaerobă a glucozei până la acid lactic prin secvenţa de reacţii cunoscută sub numele de glicoliză.

Degradarea anaerobă a glucidelor (glicoliza) este un proces care se produce cu eliberare de energie, aproximativ 56 kcal pentru un mol de glucoză. Această energie eliberată se transformă într-un depozit energetic reprezentat de legăturile macroergice (putemice) din molecula de acid adenozintrifosforic (ATP). Această formă de energie este uşor şi direct accesibilă în procesele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

endergonice ($\Delta G>0$) din organism. Bilanțul energetic al procesului de glicoliză se poate calcula după numărul de moli ATP consumați și sintetizați în cursul acestui proces metabolic. Bilanțul energetic al procesului de glicoliză se prezintă schematic în tabelul VI.2.

Tabelul VI.2 Bilanțul energetic al glicolizei.

Glucoză ↓ 2-acid piruvic	Reacția	*Acceptor de H_2	ATP	
			Sintetizat	Consumat
	Glucoză → glucozo-6-fosfat			1
	fructozo-6-fosfat → fructozo 1,6-difosfat			1
	3fosfoglicerinaldehidă → acid 1,3difosfogliceric	NAD^+	3x2=6	
	acid1,3difosfogliceric → acid 3-fosfogliceric		1x2=2	
	acid fosfoenolpiruvic → acid piruvic		1x2=2	
	Bilanț ATP = 8			

*NAD^+ - nicotinamidadenindinucleotid

S-a determinat că pentru fiecare mol de ATP se degajă 7,5 kcal ceea ce duce la valoarea de $7,5 \cdot 8 = 60$ kcal/mol de glucoză pentru energia eliberată în cursul procesului de glicoliză. Cum energia eliberată în procesul de degradare completă (la CO_2 și H_2O) a unui mol de glucoză este 673 kcal, se poate spune că aproximativ 10% din această energie este produsă prin degradare anaerobă (glicoliză), restul fiind rezultatul procesului de degradare aerobă, reprezentat în organism de ciclul Krebs.

Bilanțul energetic al procesului de degradare aerobă a glucidelor pe calea ciclului Krebs, reprezentat prin numărul de moli ATP sintetizat este redat schematic în tabelul VI.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul VI.3 Bilanțul energetic al ciclului Krebs.

Acid piruvic ↓ CO_2 + H_2O	Reacția	*Acceptor de H_2	ATP sintetizat
	acid piruvic → acetil - CoA	NAD^+	3
	acid izocitric → acid oxalsuccinic	$NADP^+$	3
	acid α-cetoglutaric → succinil-CoA	NAD^+	3
	succinil-CoA → acid succinic		1
	acid succinic → acid fumaric	FAD	2
	acid maleic → acid oxalacetic	NAD^+	3
2 acid piruvic		Bilanț ATP 2 x 15 = 30	

*NAD^+ - nicotinamid-adenin-dinucleotid
$NADP^+$ - nicotinamid-adenin-dinucleotid-fosfat
FAD – flavin-adenin-dinucleotid
CoA – coenzima A

Făcând un bilanț energetic al degradării complete a glucozei (anaerobă și aerobă) rezultă un număr total de 38 moli ATP per mol de glucoză degradată cu un aport energetic de $38 \cdot 7{,}5 = 285$ kcal. Eficiența energetică a proceselor de degradare a glucidelor este de aproximativ 40%, adică din cele 673 kcal acumulate prin degradarea completă a unui mol de glucoză sunt redate organismului numai 285 kcal/mol de glucoză.

Aceste bilanțuri energetice pot fi considerate aplicații importante ale principiului întâi în procese metabolice.

VI.5.2 Căldura metabolică

Prezintă interes istoric primul experiment de calorimetrie biochimică întreprins de Lavoisier și Laplace în 1782-1783, experiment inspirat din ideea că respirația poate fi asemănată cu un proces de combustie. Astfel, căldura produsă din exhalarea unei cantități cunoscute de CO_2 de către un organism poate fi egalată cu cantitatea de căldură produsă prin oxidarea unei cantități corespunzătoare de carbon.

Experiența efectuată atunci este considerată începutul energeticii metabolice și a constat în măsurarea cantității de gheață topită de efectul caloric asociat eliminării CO_2 produs de un cobai în 10 ore și compararea acesteia cu cantitatea de căldură produsă în același timp prin arderea unei cantități echivalente de carbon. Rezultatele obținute nu au fost în concordanță

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu ipoteza inițială, datorită complexității proceselor care au loc în organism, cobaiul eliminând mai puțin CO_2 decât s-a prevăzut prin măsurarea cantității de oxigen inhalat.

Experimentele au continuat, astfel că în biochimie s-a dezvoltat un domeniu legat de studiul proceselor biochimice prin aplicarea termodinamicii.

Astfel, o aplicație directă a principiului întâi al termodinamicii este determinarea valorii calorice a hranei, care reprezintă cantitatea de căldură eliberată la oxidarea unui gram de hrană până la produşi metabolici finiți (CO_2, uree) şi este –dH (cal/g).

Primul principiu al termodinamicii permite calcularea valorii calorice a hranei prin însumarea căldurilor produse la arderea componenților (vezi tabelul VI.1). Astfel, dacă 1g de hrană conține a, b, c grame de hidrați de carbon, grăsimi respectiv proteine, se poate scrie:

$$-dH = a\left(-dH_{hidratiC\rightarrow CO_2}\right) + b\left(-dH_{grasimi\rightarrow CO_2}\right) + c\left(-dH_{proteina\rightarrow uree}\right) \qquad (VI.85)$$

Deoarece entalpia se supune principiului întâi, dH nu este influențată de concentrația produşilor intermediari, astfel încât variația de entalpie la oxidarea hranei în organism este aceeaşi ca a unei oxidări într-un calorimetru.

Dacă un animal reclamă M unități energetice (căldură risipită + lucrul efectuat) într-o zi şi dacă –dH unități de energie sunt eliberate, pentru fiecare gram de hrană în timpul oxidării în produse metabolice finite, mecanismul energetic al animalului arată că este necesar M/(-dH) grame de hrană suplimentar pe zi.

Acest lucru are o mare importanță în institutele de nutriție pentru stabilirea dietelor controlate.

VI.5.3 Mecanismul producerii căldurii metabolice

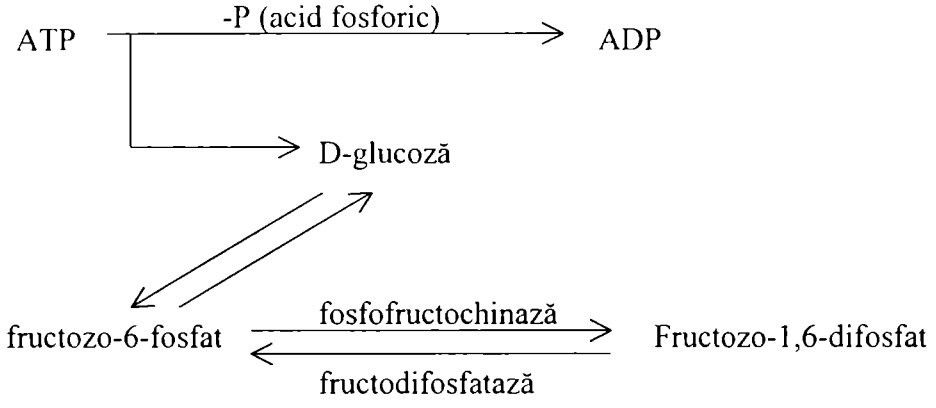
Cum –dH reprezintă căldura produsă de un sistem metabolic sau reacție în „vivo" (nu se face lucru), cunoaşterea valorii ei permite să se stabilească mecanismul de producere a căldurii în țesuturile vii.

De exemplu, bondarii în mod normal nu au temperatura corpului constantă, dar totuşi îşi pot menține constantă temperatura muşchilor aripilor (>30°C). Aceasta le permite să se mişte uşor în timp ce colectează hrana din flori, fără să piardă timp necesar ridicării temperaturii muşchilor aripilor la o valoare optimă zborului, indiferent de temperatura mediului.

Un astfel de mecanism a fost propus în 1972 de Newsholme şi constă în producerea căldurii prin hidroliza ATP (acid adenozintrifosforic) la ADP (acid

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adenozindifosforic) ca rezultat al ciclului intermediarilor glicolitici prin acțiunea simultană a enzimelor fosfofructochinază și fructodifosfatază.



Pentru reacția:

$$ATP \text{ — — — } \rightarrow ADP + P \text{ (acid fosforic)} \qquad (VI.86)$$

s-a determinat efectul termic $\Delta H = -5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cum nu s-a efectuat lucru mecanic, fiecare mol de ATP hidrolizat eliberează în exterior 5 kcal. Acizii adenozindifosforic și fosforic nu se acumulează, ei sunt transformați în ATP prin metabolismul unor produși cum ar fi glucoza sau acizii grași.

În consecință energia totală eliberată în mediul înconjurător ca rezultat al ciclului este:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{hidroliza ATP}} + \Delta H_{\text{regenerare ATP}} \qquad (VI.87)$$

Efectul termic de regenerare a ATP se calculează din reacția:

$$\text{Combustibil} + nADP + nP \text{ — — — } \rightarrow \text{produși finiți} + nATP \qquad (VI.88)$$

(în care combustibilul este produsul metabolizat: glucoză sau acizi grași).

În mușchii aripilor bondarilor combustibilul este glucoza, care prin oxidare completă regenerează 38 moli ATP per mol de glucoză.

Potrivit principiului întâi al termodinamicii, căldura eliberată la oxidarea completă a glucozei (673 kcal mol^{-1}) este suma efectelor termice pentru reacțiile:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 38ADP + 38P \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 38ATP \quad \Delta H_1 = -673 \text{ kcal} \qquad (VI.89)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$38ATP \rightarrow 38ADP + 38P \qquad \Delta H_2 = -190 \text{ kcal} \qquad (VI.90)$$

Bilanțul energetic va fi:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 38\Delta H_{\text{regenerare ATP}} + 38\Delta H_{\text{hidroliza ATP}}$$

$$\Delta H_{\text{regenerare ATP}} = -17{,}7 \text{ kcal/molATP}$$

Acest ciclu explică menținerea constantă a temperaturii mușchilor aripilor bondarilor.

Raționamentul este valabil numai în cazul în care nu se efectuează lucru mecanic care ar diminua căldura eliberată.

Efectele termice la presiune atmosferică, pentru cele mai importante reacții metabolice sunt calculate și tabelate.

Tabelul VI.4 Efecte termice pentru unele reacții metabolice.

Reacția	ΔH^0_{298} (kcal/mol substrat organic)
Glucoză + $6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	-673
ATP $\rightarrow$ ADP +P	-5
2-alanină + $6O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$ + uree	-312
2-acid glutamic + $9O_2 \rightarrow 9CO_2 + 7H_2O$ + uree	-426
acid piruvic + NADH $\rightarrow$ acid lactic + NAD	-11 (la pH=7,3)
acid palmitic + $23O_2 \rightarrow 16CO_2 + 16H_2O$	-2398

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL VII

PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

Principiul II al termodinamicii poate fi privit ca o dezvoltare a primului principiu, ca o completare a acestuia. În timp ce principiul întâi informează doar asupra transformărilor care au loc în sistem, fără a specifica condițiile desfășurării procesului, principiul II dă un răspuns întrebării dacă un proces termodinamic este posibil sau nu în condiții date.

Pentru chimiști principiul II al termodinamicii are o mare importanță deoarece le dă posibilitatea să stabilească dacă în anumite condiții o reacție chimică poate avea loc sau nu. Un alt aspect, mult mai general, al principiului II este cel legat de condițiile de transformare a energiei în lucru mecanic.

Principiul întâi stabilește că atunci când căldura este transformată în lucru mecanic, acesta este echivalent cu căldura absorbită, dar nu informează despre condițiile în care transformarea este posibilă, este deci un principiu de bilanț.

Principiul II este un principiu evolutiv care arată că în timp ce travaliul se poate transforma direct în orice formă de energie fără a lăsa schimbări necompensate în sistem sau în mediu, energia termică absorbită de un sistem, în condiții date, nu poate fi transformată integral în lucru mecanic în aceleași condiții (căldura absorbită de sistem are ca efect direct numai variația energiei sale interne).

Principiul II stabilește criteriile de desfășurare a proceselor fizico-chimice și sensul lor de evoluție pentru condiții date prin intermediul funcției de stare, entropia, care spre deosebire de energia internă se conservă numai în cazul proceselor cvasistatice, în sisteme izolate și crește în procesele nestatice.

Astfel, principiul II permite clasificarea proceselor care decurg într-un sistem termodinamic în două categorii: procese cvasistatice sau reversibile și procese nestatice, naturale, spontane sau ireversibile.

VII.1 Procese reversibile și ireversibile

Dacă se consideră un sistem oarecare în care are loc procesul ABC, acest proces este numit *reversibil* dacă se cunoaște și procesul invers CBA, adică procesul în care variabilele de stare revin la starea inițială pe aceeași cale și prin aceleași valori intermediare însă în sens opus și în care modificările de energie și de masă să aibă aceeași valoare dar de semn contrar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare, dacă de exemplu într-o transformare reversibilă, ABC, sistemul absoarbe căldura Q, la transformarea CBA, adică la revenirea la starea inițială pe aceeași cale, va ceda aceeași căldură Q.

Toate transformările de stare care nu satisfac aceste condiții sunt numite *ireversibile*. S-a constatat că toate procesele care au loc în natură fără intervenție din exterior (spontane) sunt procese ireversibile, iar procesele reversibile pot fi considerate doar cazuri limită idealizate ale fenomenelor reale. În opoziție cu fenomenele naturale, există fenomene antinaturale, care nu se declanşează spontan ci numai prin aport de energie. De exemplu, difuziunea gazelor este un proces spontan, dar procesul invers, de separare, nu se produce spontan.

Procesele ireversibile sunt nestatice în opoziție cu cele reversibile care au caracter cvasistatic.

Noțiunea de reversibilitate este strâns legată de cea de echilibru, iar condițiile de reversibilitate ale proceselor elementare sunt şi condiții de echilibru. Prin modificarea extrem de mică a condițiilor de echilibru se poate produce un fenomen natural care nu diferă decât infinit de puțin de procesul reversibil dat.

Procesele ireversibile decurg până ce se instalează o stare de echilibru pentru condițiile date.

VII.2 Enunțurile principiului II al termodinamicii

Principiul II spre deosebire de principiul întâi nu poate fi enunțat în mod unitar. Formulările principiului II, generate de diferitele sale aspecte şi de contribuțiile diverse aduse la fundamentarea sa, sunt însă echivalente din punct de vedere fizic.

Formulări ale principiului al doilea au fost date independent, de Clausius în 1850 şi apoi de W. Thomson (Lordul Kelvin) şi Planck în 1851. Forma cea mai cuprinzătoare este dată de enunțul propus de Charatheodory, care permite o distincție netă între evoluția proceselor cvasistatice - reversibile şi evoluția proceselor nestatice – ireversibile.

Enunțul lui Clausius – afirmă că este imposibil transferul de căldură la finele unui ciclu de transformări de la un corp rece la altul mai cald, fără conversia unei anumite cantități de travaliu în căldură. Generalizarea acestui enunț arată că toate procesele naturale sunt ireversibile.

Enunțul dat de Thomson şi Planck stabileşte că într-un proces ciclic reversibil este imposibil transferul căldurii de la un rezervor termic şi conversia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sa integrală în lucru, fără ca în acelaşi timp să se transfere o anumită cantitate de căldură de la un corp cald la un corp mai rece.

Anterior acestor postulate, Carnot (1824) pornind de la cerința practică de a îmbunătăți randamentul maşinilor termice a găsit relația de transformare a căldurii în lucru mecanic, ceea ce reprezintă de fapt prima formulare matematică a principiului II.

Enunțul dat de Carnot stabileşte că randamentul oricărei maşini termice ciclice, depinde numai de diferența de temperatură între cele două rezervoare de căldură (sursa caldă şi sursa rece) şi nu depinde de natura fluidului de transformare.

Carnot a imaginat un proces de transformare a căldurii în lucru mecanic, denumit *ciclul Carnot* (figura VII.1).

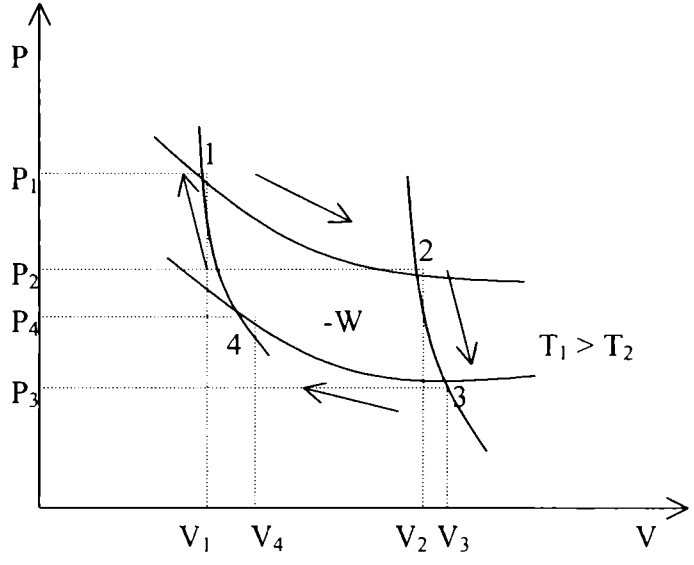


Figura VII.1 Ciclul Carnot în coordonate P – V (Clapeyron).

Maşina termică a lui Carnot este constituită dintr-un cilindru cu piston în care se găseşte un mol de gaz ideal ca fluid motor.

- printr-un proces de dilatare izotermă reversibilă (izoterma 1→2) fluidul ia o cantitate de căldură Q_1 de la un termostat care se găseşte la temperatura T_1 (sursa caldă);
- printr-o dilatare adiabatică reversibilă, fluidul se răceşte de la temperatura T_1 la T_2 (adiabata 2 → 3);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ prin comprimare izotermă reversibilă (izoterma 3 → 4) se cheltuieşte un lucru mecanic din exterior şi se cedează cantitatea de căldură Q_2 unui termostat care se găseşte la temperatura T_2 (sursa rece);

➢ printr-o comprimare adiabatică reversibilă (adiabata 4 → 1) fluidul este readus la starea iniţială.

Cum lucrul mecanic în cele două procese adiabatice sunt egale şi de semn contrar, lucrul mecanic obţinut în procesul ciclic este:

$$W = -(Q_1 + Q_2) \qquad \text{(VII.1)}$$

$$Q_1 + Q_2 > 0 \qquad \text{(VII.2)}$$

astfel că lucrul mecanic pe întreg ciclul este negativ.

Din raportul expresiilor pentru Q_1 şi Q_2 şi ţinând seama ecuaţiile adiabatelor $2 \rightarrow 3$ şi $4 \rightarrow 1$ se obţine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \qquad \text{(VII.3)}$$

sau:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{(VII.4)}$$

Raportul dintre cantitatea de căldură schimbată izoterm şi reversibil şi temperatura corespunzătoare schimbului se numeşte *căldură redusă.*

Pentru ciclul Carnot, suma căldurilor reduse este zero, iar pentru un ciclu ireversibil este mai mică decât zero, deci:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \qquad \text{(VII.5)}$$

Cum randamentul unei maşini termice este raportul dintre căldura transformată în lucru mecanic şi cantitatea totală de căldură primită de la sursa caldă (Q_2 se afectează cu semnul minus fiind căldura cedată condensatorului), se poate scrie:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \qquad \text{(VII.6)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Randamentul este cu atât mai mare cu cât valoarea absolută a lui Q_2 este mai mică, dar ea nu poate să scadă sub limita stabilită de considerațiile lui Carnot. Randamentul maxim al unei mașini termice care funcționează între temperaturile T_1 și T_2 este deci:

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(VII.7)}$$

Cum s-au presupus condiții ideale, ciclul reversibil Carnot are loc cu un randament maxim în raport cu orice alt ciclu real care lucrează între aceleași limite de temperatură.

Astfel, corelând ecuația (VII.6) cu (VII.7) se obține:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(VII.8)}$$

Rezultă că nu se poate converti căldură în lucru mecanic decât cu două surse de căldură între care există o diferență de temperatură.

Se pot formula concluzii importante:

a) randamentul ciclului Carnot depinde de temperaturile absolute ale sursei calde și sursei reci, crescând cu creșterea temperaturii sursei calde sau cu scăderea temperaturii sursei reci;

b) randamentul ciclului Carnot este o mărime subunitară, devenind unitară dacă $T_2=0$ sau $T_1=\infty$, ceea ce este practic imposibil. De aici rezultă netransformarea integrală a căldurii primite în lucru mecanic, o parte fiind transferată sursei reci;

c) randamentul ciclului Carnot este nul pentru $T_1=T_2$, deci nu se poate transforma căldură în lucru mecanic dacă cele două surse au aceeași temperatură (sunt în echilibru termic);

d) randamentul ciclului nu depinde de proprietățile fizice ale fluidului de lucru.

Din expresia randamentului rezultă că *nu se poate converti căldură în lucru mecanic decât cu două surse de căldură între care există o diferență de temperatură.*

Din toate enunțurile și concluziile prezentate rezultă că nu poate fi concepută o mașină termică care să funcționeze cu o singură sursă de căldură (căldura nu este disponibilă în condiții izoterme), demonstrându-se astfel imposibilitatea existenței unui *perpetuum mobile de specia a II-a.* Existența unui asemenea mecanism ar implica $Q_1=Q_2$ și deci $\eta=0$, ceea ce demonstrează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

imposibilitatea de a realiza o maşină care să transforme periodic, fără compensaţie, căldura unui corp în lucru mecanic.

Orice ciclu poate fi transpus într-o infinitate de cicluri Carnot, ansamblul lor fiind echivalent cu ciclul iniţial, astfel că transpunerea ecuaţiei (VII.5) pentru cicluri infinit mici este:

$$\frac{đQ_1}{T_1} + \frac{đQ_2}{T_2} \leq 0 \qquad \text{(VII.9)}$$

Însumând toate căldurile reduse corespunzătoare acestor cicluri, se obţine expresia valabilă pentru tot ciclul:

$$\oint_{rev} \frac{đQ}{T} = 0 \qquad \text{(VII.10)}$$

şi:

$$\oint_{irev} \frac{đQ}{T} < 0 \qquad \text{(VII.11)}$$

sau în general:

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0 \qquad \text{(VII.12)}$$

Mărimea $\frac{đQ_{rev}}{T}$ se notează cu dS. Funcţia S, denumită ***entropie***, a fost introdusă în 1864 de Clausius definită prin relaţia:

$$dS = \frac{đQ_{rev}}{T} \qquad \text{(VII.13)}$$

şi care se măsoară în $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ sau $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Din relaţia (VII.10) rezultă:

$$\oint dS = 0 \qquad \text{(VII.14)}$$

Se poate renunţa la indicele „reversibil", dar trebuie avut în vedere că schimbul de căldură din relaţia de definire a entropiei se referă la procese reversibile.

Entropia este o funcţie de stare a cărei variaţie elementară îndeplineşte caracteristicile unei diferenţiale totale exacte:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = S_B - S_A \qquad \text{(VII.15)}$$

S-a arătat în cadrul principiului întâi că mărimea $đQ$ nu este diferențială totală exactă. Dacă $đQ$ se înmulțește cu $1/T$ se obține o diferențială totală exactă, iar $1/T$ în limbaj matematic este factorul integrant al lui $đQ$.

Se stabilește că schimbul de căldură $đQ$, pe un drum reversibil, ca o funcție de volum și temperatură, posedă un factor integrant $1/T$ dependent numai de temperatura sistemului. Astfel, cantitatea elementară de căldură cvasistatică raportată la factorul T devine diferențială totală exactă, iar T s-a numit *temperatură termodinamică* sau *temperatură absolută* și este o funcție monotonă crescătoare și poate fi pusă în corespondență biunivocă cu temperatura empirică.

VII.3 Principiul II în procese reversibile

Entropia este o mărime extensivă cu caracter aditiv având ca variabile de stare asociate fie T, V, λ, fie T, P, λ.

Variația elementară a entropiei este o diferențială totală exactă cu toate caracteristicile fizice pe care le implică.

Astfel pentru $S = S(T,V,\lambda)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(VII.16)}$$

iar pentru $S = S(T,P,\lambda)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VII.17)}$$

Pentru un proces ciclic de echilibru (cvasistatic) în virtutea ecuațiilor (VII.10) și (VII.14) se poate scrie:

$$\frac{đQ}{T} = 0 \text{ sau } dS = 0 \qquad \text{(VII.18)}$$

Dacă în ecuația (VII 13) se substituie succesiv ecuațiile (VI.11) și (VI.24) atribuite mărimii $đQ$ de principiul întâi, se obțin relații de legătură între principiul întâi și al doilea:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$TdS = dE + PdV \tag{VII.19}$$

şi:

$$TdS = dH - VdP \tag{VII.20}$$

Ţinând seama de ecuaţiile (VI.22) şi (VI.30), ecuaţiile (VII.19) şi (VII.20) devin:

$$dS = \frac{1}{T}\left[C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}dV + \Delta E_{T,V}d\lambda\right] \tag{VII.21}$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda\right] \tag{VII.22}$$

Ecuaţiile (VII.21) şi (VII.22) prin integrare dau variaţiile stoechiometrice ale entropiei la trecerea cvasistatică a unui sistem dintr-o stare în alta. Se pune în evidenţă imposibilitatea obţinerii valorilor absolute ale entropiei, accesibilă numai ca o variaţie asociată unei transformări, în raport cu entropia de referinţă.

În condiţii restrictive, pentru sisteme cu compoziţie constantă, la E şi V constante sau la H şi P constante, ecuaţiile (VII.19) şi (VII.20) dau criterii generale de echilibru:

$$(dS)_{E,V} = 0 \tag{VII.23}$$

şi:

$$(dS)_{H,P} = 0 \tag{VII.24}$$

Aceste criterii de echilibru arată că în sisteme izolate nu se înregistrează variaţii de entropie pentru procese cvasistatice, la parametrii constanţi.

Cu toată generalitatea acestor criterii, ele sunt dezavantajoase din cauza parametrilor dificil de menţinut constanţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.4 Principiul II în procese ireversibile

Principiul II al termodinamicii pentru procese nestatice în sisteme izolate este reprezentat de legea creşterii de entropie.

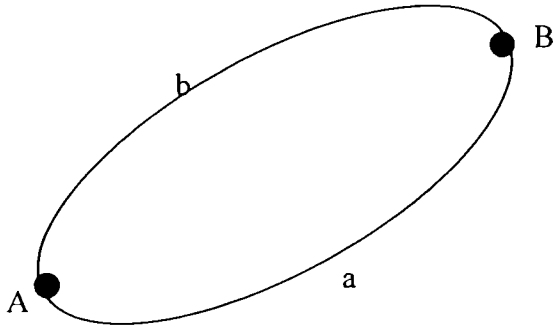


Figura VII.2 Schema unui proces ciclic.

Această lege poate fi demonstrată printr-un raţionament simplu, dacă se presupune că o cale AaB (figura VII.2) a unei transformări ciclice este ireversibilă, iar calea BbA reversibilă, întregul ciclu fiind ireversibil, potrivit ecuaţiei (VII.11) se poate scrie:

$$\oint_{irev} \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irev}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \qquad \text{(VII.25)}$$

deci:

$$\int_A^B \frac{dQ_{irev}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

Ţinând seama de expresia de definire a entropiei (ec. VII.15) se poate scrie:

$$\int_A^B \frac{dQ_{irev}}{T} < S_B - S_A \qquad \text{(VII.26)}$$

sau sub formă diferenţială:

$$dS > \frac{dQ_{irev}}{T} \qquad \text{(VII.27)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reunind expresiile (VII.12) şi (VII.27) şi dacă se renunţă la indici se obţine:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \qquad \text{(VII.28)}$$

Această relaţie reprezintă *formularea matematică cea mai generală* a principiului al doilea al termodinamicii.

Cu expresiile principiului întâi (VI.11) şi (VI.24) inegalitatea (VII.28) devine:

$$TdS \geq dE + PdV \qquad \text{(VII.29)}$$

$$TdS \geq dH - VdP \qquad \text{(VII.30)}$$

La E şi V constante respectiv la H şi P constante, inegalităţile (VII.29) şi (VII.30) devin:

$$(dS)_{E,V} \geq 0 \qquad \text{(VII.31)}$$

şi:

$$(dS)_{H,P} \geq 0 \qquad \text{(VII.32)}$$

Aceste inegalităţi constituie criterii generale de selecţie pentru fenomenele posibile dintr-o totalitate de procese propuse, indicând sensul unic de desfăşurare al proceselor naturale în sisteme izolate. Semnul egal corespunde echilibrului.

Entropia este măsura capacităţii de evoluţie a unui sistem şi a gradului său de ireversibilitate. Cu cât entropia are o valoare mai mare pentru un corp sau un sistem, cu atât şansele sale de transformare sunt mai reduse. Capacitatea de evoluţie a sistemului se epuizează complet la atingerea valorii maxime a entropiei pentru sistemul dat. În aceste condiţii, sistemul atinge starea de echilibru când nu se mai înregistrează variaţii de entropie, dS=0.

Principiul al doilea al termodinamicii se poate formula cu ajutorul entropiei astfel: *în orice sistem izolat entropia sistemului păstrează o valoare constantă dacă în sistem au loc numai procese reversibile şi entropia creşte dacă au loc şi procese ireversibile.*

Orice sistem izolat tinde către starea de entropie maximă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.5 Căldură necompensată şi entropie creată

Procesele naturale se produc în sisteme izolate cu variaţii elementare pozitive de entropie. În sistemele neizolate se pot înregistra şi scăderi de entropie, dacă se cedează căldură mediului (sau altui sistem) a cărui entropie creşte corespunzător.

Relaţia fundamentală a principiului II (VII.28) se poate scrie şi sub forma:

$$TdS - dQ \geq 0 \qquad \text{(VII.33)}$$

În cazul proceselor reversibile $TdS - dQ = 0$, iar în cazul proceselor ireversibile $TdS - dQ > 0$. Diferenţa $TdS - dQ$ a fost numită de Clausius *căldură necompensată* şi se notează cu dQ':

$$dQ' = TdS - dQ \geq 0; \qquad dQ' \geq 0 \qquad \text{(VII.34)}$$

Căldura necompensată intervine în procesele ireversibile ca o mărime pozitivă şi se anulează în transformările reversibile.

În relaţia (VII.34) dQ este o cantitate foarte mică de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior, iar dQ' este energia termică creată în interiorul sistemului în urma unui proces ireversibil.

Ecuaţia (VII.34) se mai poate scrie:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \geq 0 \qquad \text{(VII.35)}$$

sau:

$$TdS = dQ + dQ'$$

Introducând notaţiile:

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \qquad \text{(VII.36)}$$

şi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$d_iS = \frac{dQ'}{T} \qquad \text{(VII.37)}$$

în care d_eS este entropia schimbată de sistem cu mediul exterior, iar d_iS este entropia creată în cursul procesului ireversibil, ecuația (VII.35) devine:

$$dS = d_eS + d_iS \geq 0 \qquad \text{(VII.38)}$$

Se poate spune că entropia unui sistem variază fie datorită transportului de entropie de la un sistem spre mediu sau din mediu spre sistem (d_eS), fie prin crearea entropiei în sistem (d_iS).

Variația d_eS poate fi pozitivă, egală cu zero sau negativă (depinde de relația sistemului cu mediul) iar d_iS poate fi pozitivă sau egală cu zero.

Se disting cazurile:

- sistem adiabatic, izolat, care nu schimbă nici materie nici căldură cu mediul, adică $d_eS=0$ ceea ce înseamnă că $d_iS \geq 0$;
- sistem închis care poate schimba numai căldură cu mediul, deci $d_eS = dQ/T$, ceea ce duce la $dS \geq dQ/T \left(dS \geq d_eS\right)$;
- sisteme deschise care pot schimba atât materie cât şi căldură cu mediul, d_eS conține şi un termen legat de transferul de materie. Semnul entropiei externe este identic cu semnul cantității de căldură schimbată cu mediul (conform cu convenția de semn). Entropia creată în sistem este întotdeauna pozitivă: *în procesele ireversibile se creează entropie, nu se distruge*, $d_iS > 0$.

În procesele cvasistatice, $d_iS=0$, iar variația entropiei sistemului este riguros egală cu entropia externă.

VII.6 Formularea locală a principiului II

Ecuația (VII.38) este prelucrată în termodinamica proceselor ireversibile, postulându-se menținerea ecuațiilor date şi pentru părți arbitrar de mici din sistem, cu condiția ca acestea să mai păstreze caracteristicile unui sistem termodinamic. Apare astfel necesară o formulare locală a principiului II exprimată astfel: *desfăşurarea unui proces ireversibil într-un loc dat este legată de producerea de entropie în acel loc.*

Apar noțiuni noi ca:

- *sursă de entropie,* σ, cu expresia: $\sigma = \frac{d_iS}{dt}$ şi reprezintă entropia produsă în unitatea de timp şi de volum, într-o zonă dată a sistemului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *flux (curgere) de entropie,* J_s, pe unitatea de suprafață și unitatea de timp.

Semnificația formulării locale a principiului II se poate pune în evidență comparând consecințele sale cu cele ale formulării clasice.

În formularea clasică un proces ireversibil se caracterizează prin creșterea entropiei sistemului și a mediului exterior. Considerând sistemul și mediul ca o unitate izolată de rest, clasic pentru un proces ireversibil, se poate scrie:

$$dS = dS_{sistem} + dS_{mediu} > 0 \qquad \text{(VII.39)}$$

sau utilizând ecuația (VII.38):

$$dS = d_eS_{sistem} + d_iS_{sistem} + d_eS_{mediu} + d_iS_{mediu} > 0 \qquad \text{(VII.40}$$

Schimbul de entropie între sistem și mediu respectă egalitatea:

$$d_eS_{sistem} = -d_eS_{mediu} \qquad \text{(VII.41)}$$

încât relația (VII.40) devine:

$$d_iS_{sistem} + d_iS_{mediu} > 0 \qquad \text{(VII.42)}$$

Deci suma creșterii de entropie provenită din producerea ei în cursul procesului ireversibil în sistem și în mediu este pozitivă.

În formularea clasică se admite cazul:

$$\begin{aligned} d_iS_{sistem} &< 0 \\ d_iS_{mediu} &> 0 \end{aligned} \qquad \text{(VII.43)}$$

adică se admite posibilitatea dispariției de entropie într-un loc, pe seama producerii ei în alt loc, cu condiția ca $d_iS_{sistem} + d_iS_{mediu} > 0$.

Acest lucru este exclus în formularea locală care cere ca în orice loc în care se desfășoară un proces ireversibil, alături de inegalitatea (VII.42) trebuie respectate și inegalitățile:

$$\begin{aligned} d_iS_{sistem} &> 0 \\ d_iS_{mediu} &> 0 \end{aligned} \qquad \text{(VII.44)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezultă că în orice regiune a sistemului în care are loc un proces ireversibil se creează entropie exprimată prin variația pozitivă d_iS. Nu se exclude nici posibilitatea desfășurării, în același loc, a mai multor procese, unele însoțite de o dispariție de entropie, altele cu producere de entropie, încât variația totală d_iS în locul considerat să fie pozitivă.

VII.7 Entropie şi organism viu

Dacă se consideră un organism viu şi mediul său înconjurător ca o unitate izolată de rest, organismul primeşte din mediu hrană, oxigen şi apă şi el dă mediului diferite substanțe. Între organism şi mediu are loc schimb de căldură. În astfel de condiții se află un cosmonaut şi nava sa cosmică.

Organismul cosmonautului este un sistem deschis față de nava bine izolată de spațiul cosmic înconjurător. Potrivit inegalității (VII.39) se poate scrie:

$$dS = dS_{cosmonaut} + dS_{mediu} > 0 \qquad \text{(VII.45)}$$

şi:

$$dS_{cosmonaut} = d_eS_{cosmonaut} + d_iS_{cosmonaut} \qquad \text{(VII.46)}$$

Pentru că mediul înconjurător nu produce practic nici o entropie:

$$dS_{mediu} = -d_eS_{cosmonaut} \qquad \text{(VII.47)}$$

Substituind relațiile (VII.46) şi (VII.47) în (VII.45) se obține:

$$dS = d_iS_{cosmonaut} > 0 \qquad \text{(VII.48)}$$

Dacă starea cosmonautului este staționară:

$$dS_{cosmonaut} = 0 \qquad \text{(VII.49)}$$

şi din relația (VII.46) rezultă:

$$d_eS_{cosmonaut} = -d_iS_{cosmonaut} \qquad \text{(VII.50)}$$

Relațiile (VII.47) şi (VII.50) conduc la egalitatea:

$$dS_{mediu} = d_iS_{cosmonaut} \qquad \text{(VII.51)}$$

Cu această ultimă relație, inegalitatea (VII.48) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dS = dS_{mediu} = d_i S_{cosmonaut} > 0 \qquad \text{(VII.52)}$$

Astfel, starea staționară a cosmonautului este menținută prin creşterea entropiei în mediul exterior, deoarece în acest caz se realizează trecerea entropiei din organismul cosmonautului în mediul exterior care compensează producerea de entropie din organism. Astfel se interpretează cuvintele lui Schrödinger: "*organismul se hrăneşte cu entropie negativă*".

Entropia mediului exterior creşte deoarece cosmonautul degajă căldură şi pentru că entropia substanțelor pe care le eliberează cosmonautul este superioară entropiei substanțelor consumate.

Această stare staționară a cosmonautului va fi menținută atât timp cât mediul exterior are o cantitate suficientă de substanțe nutritive şi procesele ireversibile din organismul cosmonautului nu vor provoca schimbarea lui (îmbătrânirea).

O stare staționară poate fi durabilă dar niciodată eternă. Realizarea sa este determinată de existența a două baze de timp: una rapidă pentru schimbul de entropie cu mediul exterior şi una lentă pentru epuizarea rezervelor de substanțe nutritive şi de îmbătrânire a organismului.

VII.8 Variația entropiei cu parametrii asociați

Variația entropiei cu parametrii de stare şi cu parametrul de compoziție se deduce plecând de la ecuația (VII.35) în care se substituie ecuațiile (VI.18), (VI.26) şi relația $dQ' = Ad\lambda$ (vezi relația VII.90). Astfel, pentru grupul de variabile T, V, λ se poate scrie:

$$TdS = dQ + dQ' = dQ + Ad\lambda$$

şi deci:

$$dS = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} + A\right] d\lambda\right\} \qquad \text{(VII.53)}$$

Evident în acest caz $S = S(T,V,\lambda)$ şi potrivit ecuației (VII.16):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda$$

Prin identificarea coeficienților ecuațiilor (VII.53) și (VII.16) se obțin derivatele parțiale ale entropiei în raport cu parametrii T, V și λ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \frac{C_{V,\lambda}}{T} \qquad \text{(VII.54)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] = \frac{l_{T,\lambda}}{T} \qquad \text{(VII.55)}$$

și:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} + A = \Delta S_{T,V} \qquad \text{(VII.56)}$$

În mod analog, pentru grupul de variabile T, P, λ:

$$TdS = dQ + dQ' = dQ + Ad\lambda$$

$$dS = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right]dP + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + A\right]d\lambda\right\} \qquad \text{(VII.57)}$$

și corespunzător ecuației (VII.17) pentru funcția S = S(T, P, λ):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda$$

Prin identificarea coeficienților ecuațiilor (VII.57) și (VII.17) se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{C_{P,\lambda}}{T} \qquad \text{(VII.58)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] = \frac{h_{T,\lambda}}{T} \qquad \text{(VII.59)}$$

și:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + A = \Delta S_{T,P} \qquad \text{(VII.60)}$$

Exemplu numeric:

În domeniul de temperatura 300 – 600K capacitatea calorică a CO_2 depinde de temperatură după ecuația:

$$C^0_P = 28{,}11 + 3{,}30 \cdot 10^{-2} T \text{ J/mol·grad.}$$

Să se calculeze variația de entropie la încălzirea a 2 moli de CO_2 de la 400 la 500K, în condiții izobare.

Rezolvare:

Se folosește relația (VII.58) în formă integrată:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = 2 \int_{400}^{500} \left(28{,}11 + 3{,}30 \cdot 10^{-2}\right) \frac{dT}{T} = 2\left[28{,}11 \cdot \ln \frac{500}{400} + 3{,}30 \cdot 10^{-2}(500 - 400)\right] =$$

$$= 2(6{,}272 + 3{,}30) = 19{,}14 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$$

VII.9 Entropia gazului ideal

Principiul II permite determinarea variațiilor de entropie în raport cu o valoare de referință. Combinarea ecuației (VII.13) cu (VI.18) respectiv (VI.26) duce la:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda\right\}$$

şi la:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda\right\}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru un sistem de gaze ideale cu compoziție constantă sau pentru un gaz singular aceste două ecuații devin:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V} \qquad \text{(VII.61)}$$

și:

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - \frac{VdP}{T} = \frac{C_P dT}{T} - \frac{RdP}{P} \qquad \text{(VII.62)}$$

Aceste relații se mai pot scrie sub forma:

$$dS = C_V d\ln T + Rd\ln V \qquad \text{(VII.63)}$$

și:

$$dS = C_P d\ln T - Rd\ln P \qquad \text{(VII.64)}$$

Prin integrarea relațiilor (VII.63) și (VII.64) se obține entropia gazului ideal cu aproximația unor constante de integrare:

$$S = S_0 + C_V \ln T + R\ln V \qquad \text{(VII.65)}$$

$$S = S_0' + C_P \ln T - R\ln P \qquad \text{(VII.66)}$$

Una din constantele de integrare se poate elimina prin transpunerea ecuației (VII.66) în parametrii T, V, utilizând relația lui Mayer și legea gazelor ideale:

$$S = S_0' + (C_V + R)\ln T - R\ln\frac{RT}{V}$$

$$S = S_0' + C_V \ln T + R\ln T - R\ln R - R\ln T + R\ln V$$

$$S = S_0' + C_V \ln T + R\ln V - R\ln R \qquad \text{(VII.67)}$$

Din egalitatea relațiilor (VII.65) și (VII.67) se obține:

$$S_0' = S_0 + R\ln R \qquad \text{(VII.68)}$$

Cu relația (VII.68) ecuația (VII.66) se poate reformula astfel:

$$S = S_0 + R\ln R + C_P \ln T - R\ln P \qquad \text{(VII.69)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Variația de entropie la trecerea unui mol de gaz dintr-o stare 1 la o stare 2 se exprimă în funcție de parametrii asociați sistemului printr-una din ecuațiile:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(VII.70)}$$

sau:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(VII.71)}$$

În cazul unor transformări simple, relațiile (VII.70) şi (VII.71) se simplifică. La T constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(VII.72)}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(VII.73)}$$

La P constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(VII.74)}$$

La V constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(VII.75)}$$

Exemplu numeric:

Care este variația de entropie la comprimarea izotermă a unui mol de gaz ideal până la dublarea presiunii?

Reolvare:

Aplicând relația (VII.73) se obține:

$$\Delta S = -R \ln \frac{2P}{P} = -2 \ln 2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.10 Variația entropiei în transformări de fază

Variația stoechiometrică de entropie asociată proceselor reversibile și izoterme (schimbări de stare se agregare) se calculează direct prin integrarea ecuației (VII.13):

$$\Delta^{tr}S = \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} \qquad \text{(VII.76)}$$

unde Q_{tr} este efectul termic de transformare iar T_{tr} temperatura de transformare.

În condiții izobare:

$$\Delta^{tr}S = \frac{\Delta^{tr}H}{T_{tr}} \qquad \text{(VII.77)}$$

Această ultimă ecuație, particularizată pentru fierbere, constituie regula lui Trouton care spune că: *raportul dintre căldura de fierbere și temperatura de fierbere a unui lichid neasociat este o constantă pentru majoritatea lichidelor organice și are valoarea 21 cal·mol^{-1}·grad^{-1}.*

Exemplu numeric:

Care este variația de entropie la vaporizarea unui mol de cloroform și a unui mol de metanol dacă se cunosc căldurile de vaporizare ca fiind 7080 respectiv 8430 cal/mol. Se dau: $T_{f(cloroform)} = 61,2\,°C$ și $T_{f(metanol)} = 64,7\,°C$. Să se comenteze rezultatul.

Rezolvare:

Potrivit ecuației (VII.77) se poate scrie:

$$\Delta^{v}S_{cloroform} = \frac{7080}{61,2 + 273,16} = 21,17\ \text{cal/mol·K}$$

$$\Delta^{v}S_{metanol} = \frac{8430}{64,7 + 273,16} = 24,95\ \text{cal/mol·K}$$

Din valorile obținute se observă că metanolul este un lichid asociat în timp ce cloroformul nu este.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.11 Entropia asociată unei reacții chimice

Pentru reacții chimice considerate ca procese care au loc reversibil în sisteme izolate, variația de entropie se calculează ca mărime de bilanț între entropiile produșilor de reacție și cele ale reactanților:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta S_{T,P} = \sum_i \nu_i' \bar{S}_i' - \sum_i \nu_i \bar{S}_i \qquad \text{(VII.78)}$$

unde entropiile molare parțiale conținute în prima sumă aparțin produșilor de reacție iar cele din suma a doua aparțin reactanților.

VII.12 Entropia de amestecare în gaze ideale

Amestecarea gazelor prin difuziune, într-un sistem izolat este un proces natural ireversibil însoțit de creșterea entropiei.

Se consideră un sistem format din *i* gaze ideale, între care nu se manifestă interacții, plasate într-un recipient compartimentat (câte n_1, n_2, n_3, ... moli în fiecare compartiment), la aceeași temperatură și presiune.

După îndepărtarea pereților compartimentelor gazele se amestecă, are loc o destindere izotermă a fiecărui gaz în întregul volum al sistemului. În amestecul final, presiunile parțiale ale gazelor sunt P_1, P_2,...,P_i, iar suma lor este egală cu P.

În acord cu relația (VII.73), stabilită pentru variația entropiei în destinderea izotermă, se poate scrie:

$$\Delta S = -\sum_i n_i R \ln \frac{P_i}{P} = -\sum_i n_i R \ln x_i \qquad \text{(VII.79)}$$

Dacă se împarte cu $\sum_i n_i$ se obține variația molară de entropie la difuziunea celor *i* gaze:

$$\Delta S = S^M = -R \sum_i x_i \ln x_i > 0 \qquad \text{(VII.80)}$$

Ecuația (VII.80) este cunoscută sub numele de *paradoxul lui Gibbs*.

Rezultă că prin amestecarea gazelor s-a introdus un element suplimentar de dezordine, care se reflectă în entropia crescută a amestecului. Relația (VII.80)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pare un paradox pentru că are semnul minus, dar cum fracțiile molare sunt subunitare, semnul lui ΔS este plus, deci entropia de amestecare este pozitivă, ceea ce arată ireversibilitatea procesului de amestecare a gazelor. Entropia de difuziune depinde numai de compoziția amestecului ideal şi nu de natura componenților. Expresia (VII.80) este un paradox real pentru că ea nu se poate aplica în cazul în care gazele sunt identice, caz în care S^M dispare, iar entropia sistemului este aditivă.

Expresia entropiei de amestecare stabilită se aplică şi fazelor condensate cu comportare ideală.

Pentru sistemele neideale, ecuația cu aceeaşi formă include factori corectivi pentru concentrație.

Exemplu numeric:

Care este variația de entropie la amestecare a 0,8 moli N_2 cu 0,2 moli O_2. Se presupune că ambele gaze se comportă ideal.

Rezolvare:

$$S^M = -R\sum_i x_i \ln x_i = -1{,}987(0{,}8\ln 0{,}8 + 0{,}2\ln 0{,}2) = 0{,}994\ \text{cal/mol}\cdot\text{K} =$$
$$= 4{,}15\ \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

VII.13 Viteză de reacție, producere de entropie şi afinitate chimică

Efectul termic dezvoltat în cursul unei reacții chimice a fost considerat de termochimiştii secolului trecut ca o măsură a forțelor de afinitate care determină desfăşurarea reacțiilor într-un anumit sens.

Ideea existenței unei forțe particulare în măsură să determine formarea sau descompunerea diferitelor substanțe, mijlocind transformările chimice a apărut încă din perioada alchimiei. În secolul XVII alchimistul Albertus Magnus a utilizat pentru o asemenea forță denumirea de *afinitate*.

Abordarea energetică corectă a afinității chimice se poate realiza numai prin contribuția principiului al doilea al termodinamicii, care permite stabilirea semnificației complete a acestei mărimi importante.

Se consideră un sistem a cărui stare este complet determinată de variabilele T, P şi λ. Temperatura şi presiunea sunt uniforme în toată întinderea sistemului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Viteza de reacție v, pentru un proces care se desfășoară în condițiile date, poate fi privită ca o funcție de stare, definită în raport cu variația în timp a gradului de avansare al reacției:

$$\frac{d\lambda}{dt} = v(T,P,\lambda) \tag{VII.81}$$

Energia termică, creată în sistem în timpul procesului, variază în timp. Această variație rezultă din ecuația (VII.35):

$$\frac{dQ'}{dt} = T\frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} \tag{VII.82}$$

Se prelucrează termenul $\frac{dQ}{dt}$ în funcție de ecuația (VI.26) şi se obține:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\frac{dT}{dt} + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right]\frac{dP}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\frac{d\lambda}{dt} \tag{VII.83}$$

În raport cu grupul de variabile T, P, λ, termenul $\frac{dS}{dt}$ are expresia dată de relația (VII.17):

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\frac{dP}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\frac{d\lambda}{dt} \tag{VII.84}$$

Cu ecuațiile (VII.84) şi (VII.85) ecuația (VII.82) devine:

$$\begin{aligned}\frac{dQ'}{dt} = &\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} - C_{P,\lambda}\right]\frac{dT}{dt} + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - h_{T,\lambda}\right]\frac{dP}{dt} + \\ &+ \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\right]\frac{d\lambda}{dt}\end{aligned} \tag{VII.85}$$

În virtutea ecuațiilor (VII.58) şi (VII.59) coeficienții creşterilor de temperatură şi presiune cu timpul sunt nuli. Astfel, ecuația (VII.85) ia forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dQ' = -(\Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P})d\lambda \qquad \text{(VII.86)}$$

Termenul din paranteză defineşte ***afinitatea chimică*** într-una din formulările sale:

$$-A_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P} \qquad \text{(VII.87)}$$

Exemplu numeric:

Să se calculeze afinitatea standard pentru reacţia de sinteză a amoniacului:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

cunoscând datele:

	ΔH^0_{f298} (kcal/mol)	S^0_{298} (cal/molK)
NH_3	-11,4	46,01
N_2	0	45,77
H_2	0	31,21

Rezolvare:

Se aplică relaţia (VII.87): $-A^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$

$$-A_{298} = -2 \times 11,4 - 298,2\,(2 \times 46,01 - 3 \times 31,21 - 45,77)\,10^{-3} = -9,632 \text{ cal/mol}$$

$$A_{298} = 9,632 \text{ cal/mol} = 40,26 \text{ J/mol}$$

Prelucrând ecuaţia (VII.82) pentru grupul de variabile T, V şi λ cu ajutorul ecuaţiilor (II18), (VII.16), (VII.54) şi (VII.55) rezultă:

$$dQ' = -(\Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V})d\lambda \qquad \text{(VII.88)}$$

$$-A_{T,V} = \Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V} \qquad \text{(VII.89)}$$

Se poate exprima deci căldura necompensată prin relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$đQ' = Ad\lambda \geq 0 \qquad \text{(VII.90)}$$

Din ecuațiile prin care s-a definit reiese că afinitatea chimică este dependentă de temperatură, presiune şi parametrul de compoziție sau temperatură, volum şi parametrul de compoziție. Definiția termodinamică a acestei mărimi se va completa astfel că, în general, se poate scrie:

$$A = A\,(x, y, z) \qquad \text{(VII.91)}$$

unde x şi y pot fi: TP, TV, SP, SV, etc.

Inegalitatea (VII.90) este satisfăcută dacă A şi $d\lambda$ au acelaşi semn. Căldura necompensată $đQ'$ şi implicit afinitatea trebuie să fie pozitive pentru ca procesul să fie spontan de la stânga la dreapta. Dacă afinitatea este negativă şi $d\lambda$ este negativ pentru ca reacția să fie spontană de la dreapta la stânga.

Din ecuațiile (VII.81) şi (VII.90) se obține relația:

$$\frac{đQ'}{dt} = Av \geq 0 \qquad \text{(VII.92}$$

Discutarea acestei inegalități aduce un supliment de informații asupra afinității chimice. Afinitatea chimică reprezintă valoarea căldurii necompensate la variația gradului de avansare al reacției cu o unitate, adică atunci când reacționează un echivalent gram de substanță. Afinitatea chimică măsoară gradul de spontaneitate al procesului. Semnul afinității chimice şi al vitezei de reacție determină sensul de evoluție al procesului.

Astfel:

- în cazul în care $A > 0$ şi $v > 0$ procesul evoluează spontan de la stânga la dreapta;
- în cazul în care $A < 0$ şi $v < 0$ procesul evoluează spontan de la dreapta la stânga;
- la echilibru $A = 0$ şi $v = 0$;
- când $A \neq 0$ şi $v = 0$ este cazul unui pseudoechilibru;
- când $A = 0$ şi $v \neq 0$ este o imposibilitate fizică.

În procesele reale afinitatea are întotdeauna acelaşi semn ca şi viteza de reacție, iar când afinitatea este zero, viteza de reacție este zero, ceea ce înseamnă că sistemul este în echilibru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Condiția generală de echilibru chimic se poate reda în raport cu afinitatea astfel:

$$A\ (T, P, \lambda) = 0 \qquad \text{(VII.93)}$$

Pentru fiecare pereche de valori ale parametrilor de stare există o valoare de echilibru a gradului de avansare al reacției :$\lambda_e = \lambda_e(T, P)$.

VII.14 Potențiale termodinamice. Criterii generale de echilibru şi selecție pentru procesele fizico-chimice

Entropia poate furniza informații directe cu privire la evoluția sistemelor izolate (E şi V sau H şi P constante). Majoritatea proceselor fizico-chimice, printre care şi reacțiile chimice, au loc în sisteme deschise (neizolate) care pot fi tratate cu ajutorul entropiei create (paragraful VII.5).

Potențialele termodinamice sunt funcții termodinamice extensive, care se caracterizează prin valori care descresc în evoluția proceselor spontane, întocmai cum în mecanică decurg spontan procesele însoțite de scăderea energiei potențiale.

De aici şi denumirea de potențiale termodinamice, atribuită unor mărimi care au acelaşi rol în tratarea echilibrului chimic cu cel îndeplinit de energia potențială în caracterizarea echilibrului sistemelor mecanice.

Datorită acestor însuşiri, potențialele termodinamice pot fi utilizate drept criterii de echilibru şi evoluție pentru procesele fizico-chimice. Aceste criterii sunt mai accesibile experimental decât criteriul entropiei.

VII.14.1 Energia liberă sau potențialul termodinamic Helmholtz

Este un potențial izoterm-izocor, se notează cu F şi se defineşte ca diferența dintre energia internă a sistemului, E, şi energia legată, TS:

$$F = E - TS \qquad \text{(VII.94)}$$

Ecuația (VII.35):

$$TdS = đQ + đQ'$$

se mai poate scrie:

$$TdS \geq đQ \qquad \text{(VII.95)}$$

sau introducând relația (VI.11):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$TdS \geq dE + PdV \qquad \text{(VII.96)}$$

În condiții izoterme această relație devine:

$$d(E - TS)_T \leq -PdV \qquad \text{(VII.97)}$$

Ținând seama de relația de definiție a potențialului Helmholtz (ecuația VII.94) în condiții izoterme și izocore se obține criteriul:

$$(dF)_{T,V} \leq 0 \qquad \text{(VII.98)}$$

care arată că la T și V constante energia liberă Helmholtz nu variază. Acest criteriu se aplică reacțiilor desfășurate izoterm în medii condensate și în special reacțiilor în gaze în condiții izocore.

Criteriul Helmholtz arată că la T și V constante au loc în mod spontan numai acele procese în cursul cărora energia liberă scade. La echilibru funcția F are valoarea minimă.

Energia liberă Helmholtz este o funcție de stare extensivă a cărei variație elementară are proprietatea de a fi o diferențială totală exactă și se exprimă în raport cu variabilele de stare, $F = F(T, V, \lambda)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(VII.99)}$$

Scriind relația (VII.94) sub forma:

$$E = F + TS$$

rezultă că energia internă, E, a sistemului se compune din energia liberă F, care poate fi transformată în lucru mecanic și din energia legată TS care nu poate fi transformată în lucru mecanic, dar pe care sistemul o poate schimba cu mediul sub formă de căldură.

Pentru o reacție chimică, ecuația (VII.94) se scrie:

$$\Delta^r F_{T,V} = \Delta^r E_{T,V} - T\Delta^r S_{T,V} \qquad \text{(VII.100)}$$

unde $\Delta^r F_{T,V}$, $\Delta^r E_{T,V}$ și $\Delta^r S_{T,V}$ sunt variațiile stoechiometrice ale energiei libere Helmholtz, energiei interne și entropiei în reacția chimică respectivă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.14.2 Entalpia liberă sau potențialul termodinamic Gibbs

Majoritatea reacțiilor chimice au loc la o presiune prestabilită care convine procesului. Pentru procesele izoterme-izobare, cele mai frecvente în practică s-a introdus un alt potențial termodinamic, ***entalpia liberă*** sau ***potențialul termodinamic Gibbs***. Acest potențial se notează cu G şi se defineşte ca diferența dintre entalpie, H, şi energia legată, TS:

$$G = H - TS \qquad \text{(VII.101)}$$

Relația (VII.35) scrisă sub forma:

$$TdS \geq đQ \qquad \text{(VII.102)}$$

cu ajutorul relației (VI.24) devine:

$$TdS \geq dH - VdP \qquad \text{(VII.103)}$$

În condiții izoterme, ecuația (VII.103) se scrie astfel:

$$d(H - TS)_T \leq VdP \qquad \text{(VII.104)}$$

Din ecuațiile (VII.101) şi (VII.104) în condiții izoterme-izobare se obține:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \qquad \text{(VII.105)}$$

ceea ce constituie criteriul potențialului Gibbs potrivit căruia în condiții izoterm-izobare procesele spontane decurg cu scăderea entalpiei libere, iar la echilibru nu se înregistrează nici o variație a potențialului.

Exemplu numeric:

Utilizând criteriul energiei libere, $(\Delta G)_{T,P} \leq 0$, să se verifice dacă reacția:

$$1/2N_2(g) + 2H_2O(l) \Leftrightarrow NH_4NO_2(s)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este posibilă sau nu știind că: $\Delta G_f^o(NH_4NO_2,s)$=35 kcal/mol

$$\Delta G_f^o(H_2O,l) = -56,7 \text{ kcal/mol}$$

și $\Delta G_f^o(N_2,g)=0$

Rezolvare:

$\Delta G_r^o = \Delta G_f^o(NH_4NO_2,s) - 2\,\Delta G_f^o(H_2O,l) = -35 - (-2 \cdot 56,7) = +78,4$ kcal/mol.

Cum se obține $\Delta G>0$, reacția nu este posibilă.

Potențialul Gibbs este o mărime extensivă de variabile T, P și λ, a cărei variație elementară este o diferențială totală exactă:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(VII.106)}$$

Pentru o reacție chimică ecuația (VII.101) se poate scrie:

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P} \qquad \text{(VII.107)}$$

unde $\Delta^r G_{T,P}$, $\Delta^r H_{T,P}$ și $\Delta^r S_{T,P}$ sunt variațiile stoechiometrice ale mărimilor respective. Privită ca mărime de bilanț, variația stoechiometrică a energiei libere Gibbs într-o reacție chimică este:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i' \overline{G}_i' - \sum_i \nu_i \overline{G}_i \qquad \text{(VII.108)}$$

Asemenea criterii de evoluție și echilibru se pot defini și în raport cu alte funcții de stare care preiau caracteristicile unor potențiale termodinamice în anumite condiții. Astfel, energia internă și entalpia devin potențiale termodinamice, când parametrul intensiv temperatura, asociat acestor funcții este înlocuit cu parametrul termic extensiv entropia:

$E = E(S, V, \lambda)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi:

$H = H(S, P, \lambda)$

Ecuația (VII.35) scrisă sub forma:

$$TdS \geq đQ$$

cu ajutorul relației (VI.11) devine:

$$TdS \geq dE + PdV$$

sau:

$$dE \leq TdS - PdV \qquad \text{(VII.109)}$$

În condiții de entropie şi volum constante se obține criteriul de evoluție spontană şi echilibru:

$$(dE)_{S,V} \leq 0 \qquad \text{(VII.110)}$$

Similar pentru entalpie:

$$TdS \geq đQ$$

sau:

$$TdS \geq dH - VdP$$

adică:

$$dH \leq TdS + VdP \qquad \text{(VII.111)}$$

Deci, în condiții de entropie şi presiune constante:

$$(dH)_{S,P} \leq 0 \qquad \text{(VII.112)}$$

Acest ultim criteriu arată că la echilibrul unui proces fizico-chimic, la entropie şi presiune constante, nu se înregistrează nici un efect termic, iar reacțiile exoterme decurg spontan.

VII.14.3 Potențialul termodinamic Gibbs în procese metabolice

Criteriile de echilibru şi de evoluție prezentate pentru reacții chimice sunt riguroase şi au valabilitate generală.

În biochimie, în reacțiile în care participă protonul, s-a convenit ca starea standard să fie definită ca având pH=7, ceea ce face ca activitatea protonului să fie egală cu unitatea, condițiile corespund neutralității, condiții în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care au loc marea majoritate a reacțiilor metabolice. De asemenea în această convenție activitatea apei este considerată unitară, concentrația standard a apei este 55,55m (concentrația actuală). În aceste condiții variația energiei libere standard se notează cu $\Delta G^{0'}$ iar în afara echilibrului cu $\Delta G'$ (vezi paragraful VIII.1).

Pentru reacția:

$$ADP + P + H^+ \Leftrightarrow ATP + H_2O$$
$$\Delta G^{0'} = +30,5 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

Semnul pozitiv al acestei variații arată că în condiții fiziologice este favorizată reacția inversă de hidroliză a acidului adenozintrifosforic la acid adenozindifosforic și acid fosforic.

Prin intermediul entalpiei libere Gibbs se poate răspunde la întrebarea: *de ce este nevoie ca reacțiile metabolice să fie catalizate enzimatic?*

- În primul rând pentru că enzimele accelerează viteza desfășurării reacțiilor chimice. Ca orice catalizator, enzimele acționează în sensul reducerii barierei de energie dintre reactanți (substraturi) și produși, permițând atingerea rapidă a stării de echilibru termodinamic.
- În al doilea rând enzimele sunt catalizatori specifici pentru anumite reacții și au activitate controlabilă. De exemplu, activitatea unor enzime cheie poate fi modelată în funcție de concentrațiile unor metaboliți, de regulă substraturi sau produși finali. Această calitate permite reglarea activității metabolice a celulei.
- În al treilea rând, pentru că enzimele permit cuplarea unor reacții sau procese termodinamic nefavorabile cu reacții termodinamic favorabile. Cuplajul este mediat de către un intermediar comun sau o enzimă comună celor două procese.

Elementele de bază care definesc strategia metabolismului pot fi intuite considerând exemplul degradării (catalizării) glucozei de către celulă. Reacția chimică de oxidare a glucozei, dacă toți componenții sunt în stare standard, este:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$
$$(1m) \quad (1atm) \quad (1atm) \quad (pură)$$

pentru care:

$$\Delta G^{0'} = -8,5 \ kcal \cdot mol^{-1}$$

În celulă însă degradarea completă a glucozei la CO_2 și H_2O se desfășoară pe parcursul mai multor etape.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numai glicoliza, adică calea metabolică anaerobă de conversie a glucozei (care are 6 atomi de carbon) în două molecule de acid piruvic (cu 3 atomi de carbon) constă în nouă etape, fiecare fiind catalizată de către o enzimă specifică. Global, glicoliza poate fi reprezentată prin reacția:

$$\text{glucoza} + 2P + 2ADP + 2NAD^+ \rightarrow \text{2-acid piruvic} + 2ATP + 2NADH + 2H^+ + 2H_2O$$

unde:

- P – acid fosforic;
- ADP – acid adenozindifosforic;
- NAD^+ - nicotinamidadenindinucleotid;
- ATP – acid adenozintrifosforic;
- NADH – nicotinamidadenindinucleotid redus.

Pentru procesul global în condiții fiziologice:

$$\Delta G' = -18{,}3\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valoarea lui $\Delta G'$ pentru reacțiile care au loc în organism este influențată de enzima catalizatoare şi de organul în care are loc. În tabelul VII.1 este prezentată această valoare pentru reacția de glicoliză în vivo pentru diferite enzime catalizatoare şi diferite organe.

Tabelul VII.1 Variația energiei libere Gibbs pentru unele reacții de glicoliză în vivo.

Enzima catalizatoare	$\Delta G'(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{substrat})$			$\Delta G^{0'}$ (kcal·mol^{-1} substrat)
	Creier şobolan	Inimă şobolan	Eritrocite	
Hexokinază	-6,97	-6,56	-9,43	-5
Fosfofructokinază	-5,37	-6,25	-6,00	-4,12
Gliceraldehid-3-fosfat dehidrogenază	-1,66	-2,71	-1,15	+1,92
Enolază	-0,01	-0,58	-0,47	-0,8
Aldolază	-2,20	-1,43	-1,17	+5,5

Influența pH-ului asupra valorii lui $\Delta G'$ se poate ilustra pentru reacția de oxigenare a hemoglobinei pentru diverse valori ale pH-ului. (tabelul VII.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul VII.2 Dependența lui $\Delta G'$ de pH pentru oxigenarea hemoglobinei.

pH	$\Delta G'\left(kcal \cdot mol^{-1}O_2\right)$
7,4	-5,4 ± 0,12
8	-5,86 ± 0,07
8,5	-6,07 ± 0,12
8,95	-6,04 ± 0,12
9,5	-5,99 ± 0,07

VII.14.4 Variația potențialelor cu variabilele de stare

Variațiile potențialelor termodinamice cu variabilele de stare asociate sunt consecințe directe ale ecuațiilor stabilite. Astfel, plecând de la ecuația (VII.35) prin introducerea ecuațiilor (VI.11) și (VII.90) se obține:

$$TdS = dQ + dQ' = dE + PdV + Ad\lambda$$

sau:

$$dE = TdS - PdV - Ad\lambda \qquad (VII.113)$$

Din această relație și din variația potențialului termodinamic $E = E(S, V, \lambda)$:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\lambda} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} d\lambda \qquad (VII.114)$$

se obțin egalitățile:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\lambda} = T$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\lambda} = -P \qquad (VII.115)$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = -A_{S,V}$$

În mod analog, din ecuația (VII.35) cu ecuațiile (VI.24) și (VII.90) se obține relația:

$$dH = TdS + VdP - Ad\lambda \qquad (VII.116)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Variația elementară a potențialului termodinamic H = H(S, P, λ) este:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\lambda} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} d\lambda \qquad \text{(VII.117)}$$

Din ecuațiile (VII.116) şi (VII.117) rezultă:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\lambda} = T$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,\lambda} = V \qquad \text{(VII.118)}$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = -A_{S,P}$$

Pentru a obține variația potențialului Helmholtz cu parametrii asociați se pleacă de la relația de definiție (VII.94) care prin derivare dă:

$$dF = dE - TdS - SdT \qquad \text{(VII.119)}$$

Această relație cu ajutorul ecuațiilor (VII.35), (VI.11) şi (VII.90) devine:

$$dF = dE - dQ - dQ' - SdT = dE - dE - PdV - Ad\lambda - SdT$$

sau:

$$dF = -SdT - PdV - Ad\lambda \qquad \text{(VII.120)}$$

Din compararea ecuațiilor (VII.120) şi (VII.99) rezultă:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = -S$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = -P \qquad \text{(VII.121)}$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -A_{T,V}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Urmând un raționament asemănător pentru potențialul Gibbs, utilizând relațiile (VII.101), (VII.35), (VI.24) şi (VII.90) se obține:

$$dG = -SdT + VdP - Ad\lambda \qquad \text{(VII.122)}$$

Comparând ecuația (VII.122) cu (VII.106) se obțin egalitățile:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = -S$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = V \qquad \text{(VII.123)}$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = -A_{T,P}$$

Din grupurile de egalități (VII.115), (VII.118), (VII.121) şi (VII.123) rezultă câteva regularități:

a) derivatele parțiale ale unui potențial termodinamic în raport cu variabila termică extensivă, entropia, definesc variabila termică intensivă, temperatura;

b) derivatele parțiale ale unui potențial termodinamic în raport cu variabila intensivă temperatura definesc entropia cu semn schimbat;

c) variația unor potențiale termodinamice în raport cu variabila extensivă, volumul, conduce la parametrul intensiv, presiunea, cu semn schimbat;

d) derivatele parțiale ale potențialelor termodinamice în raport cu variabila de compoziție definesc afinitatea chimică cu semn schimbat;

e) între perechea variabilelor mecanice P şi V există o relație de reciprocitate.

Exemplu numeric:

Care sunt variațiile energilor libere *Gibbs* şi *Helmholtz* în timpul destinderii izoterme a unui mol de gaz ideal de la presiunea de 10atm la presiunea de1atm la 25°C.

Rezolvare:

La T = ct potrivit relațiilor (VII.121, b) şi (VII.123, b) se poate scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dF = -PdV$$
$$dG = VdP$$

Cum pentru gaze ideale: $V = \frac{RT}{P}$ şi $P = \frac{RT}{V}$ relaţiile de mai sus devin:

$dF = -RT\frac{dV}{V}$ şi $dG = RT\frac{dP}{P}$ sau sub forma integrala

$$\Delta F = RT \cdot \ln\frac{V_1}{V_2} = RT \ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = RT \cdot \ln\frac{P_2}{P_1}$$

Deci $\Delta F_T = \Delta G_T = 1{,}987x298 \cdot \ln\frac{1}{10} = -1364{,}6\ cal/mol = -5{,}70\ kJ/mol$

Din definiţiile atribuite potenţialelor termodinamice Helmholtz (F) şi Gibbs (G) se pot obţine variaţiile stoechiometrice ale acestor potenţiale, prin derivare în raport cu gradul de avansare al reacţiei. Astfel:

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}(E - TS)_{T,V} = \Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V} = \Delta F_{T,V} = -A_{T,V} \qquad \text{(VII.124)}$$

şi:

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}(H - TS)_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P} = \Delta G_{T,P} = -A_{T,P} \qquad \text{(VII.125)}$$

Exemplu numeric:

Să se calculeze energia *Helmholtz* standard de formare ΔF^0_{298} a $CH_3OH(l)$ din energia *Gibbs* de formare (-166,27 $kJ \cdot mol^{-1}$) în ipoteza că H_2 şi O_2 sunt gaze ideale.

Rezolvare:

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3(l)$$

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = \Delta E^0_{298} + \Delta(PV) - T\Delta S^0_{298}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din legea gazelor ideale: $PV = \nu RT$ în condiții de T și P constante $\Delta(PV) = RT\Delta\nu$ și deci:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta F^0_{298} + RT\Delta\nu$$

$$\Delta F^0_{298} = \Delta G^0_{298} - RT\Delta\nu = -166{,}27 - \left(-2{,}5 \cdot 298 \cdot 8{,}31 \cdot 10^{-3}\right) = -160{,}08 \text{ kJ/mol}$$

VII.15 Ecuațiile Gibbs-Helmholtz

Ecuațiile cunoscute sub numele de ecuații Gibbs-Helmholtz stabilesc legătura între potențialul termodinamic Helmholtz și energia internă pe de o parte și pe de altă parte între potențialul Gibbs și entalpie.

Ecuațiile (VII.94) și (VII.101) se pot scrie sub forma:

$$\frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S \qquad \text{(VII.126)}$$

și:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \qquad \text{(VII.127)}$$

Prin derivarea în raport cu temperatura a acestor relații rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,\lambda} = -\frac{E}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \qquad \text{(VII.128)}$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{P,\lambda} = -\frac{H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \qquad \text{(VII.129)}$$

Ținând seama de relațiile (VI.19) și (VII.54) respectiv (VI.27) și (VII.58) se obțin ecuațiile Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,\lambda} = -\frac{E}{T^2} \qquad \text{(VII.130)}$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{P,\lambda} = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{(VII.131)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuațiile Gibbs-Helmholtz pot fi redate şi prin variațiile stoechiometrice ale potențialelor termodinamice, G şi F sau prin intermediul afinității chimice.

Astfel, din ecuația (VII.130) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)_V = -\frac{\Delta E_{T,V}}{T^2} \qquad \text{(VII.132)}$$

şi deci:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_{T,V}}{T}\right) = \frac{\Delta E_{T,V}}{T^2} \qquad \text{(VII.133)}$$

Evident se obțin şi relațiile:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H_{T,P}}{T^2} \qquad \text{(VII.134)}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_{T,P}}{T}\right)_V = \frac{\Delta H_{T,P}}{T^2} \qquad \text{(VII.135)}$$

VII.16 Potențialul chimic

În opoziție cu sistemele închise care nu schimbă materie cu mediul, în sistemele deschise au loc schimbări de compoziție datorate schimbului de substanță cu mediul exterior.

Astfel, relațiile stabilite pentru potențialele termodinamice trebuie completate cu termeni care conțin variația numărului de moli din fiecare component.

Energia internă în sistemele deschise este o funcție de variabilele:

$$E = E(S, V, n_1, n_2, \ldots, n_i)$$

Astfel ecuația (VII.109) scrisă pentru sistem deschis la echilibru este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dE = TdS - PdV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{S,V,n_2,\ldots,n_i} dn_1 + \\ + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2}\right)_{S,V,n_1,n_3,\ldots,n_i} dn_2 + \ldots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_1,\ldots,n_{i-1}} dn_i \qquad \text{(VII.136)}$$

Derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j;i\neq j}$$

au fost denumite de Gibbs potențiale chimice ale componenților 1, 2, ..., i și le-a notat $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_i$, și astfel ecuația (VII.136) devine:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \text{(VII.137)}$$

Analog pentru celelalte potențiale termodinamice H, F și G se obțin relațiile:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i ; \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j;i\neq j} \qquad \text{(VII.138)}$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j;i\neq j} \qquad \text{(VII.139)}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j;i\neq j} \qquad \text{(VII.140)}$$

Având în vedere relațiile (VII.137), (VII.138), (VII.139), (VII.140) și expresiile cunoscute:

$$H = E + PV$$
$$F = E - TS$$
$$G = H - TS = E + PV - TS$$

se găsește fără dificultate egalitatea:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j,i\neq j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j,i\neq j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j,i\neq j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j,i\neq j} = \mu_i \quad \text{(VII.141)}$$

Forma cea mai comună a potențialului chimic este:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j,i\neq j} = \overline{G}_i \quad \text{(VII.142)}$$

O aplicație imediată a potențialului chimic este exprimarea condiției de echilibru şi evoluție, într-o formulare mai generală față de cele prezentate până acum.

Forma cea mai des folosită pentru afinitatea chimică este:

$$-A_{T,P} = \Delta G_{T,P} = \sum_i \nu_i' \overline{G}_i' - \sum_i \nu_i \overline{G}_i$$

care se poate scrie în funcție de potențialul chimic:

$$-A_{T,P} = \sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{(VII.143)}$$

ceea ce conduce la următorul criteriu de echilibru şi evoluție:

$$(\Delta\mu)_{T,P} \leq 0 \quad \text{(VII.144)}$$

sau la modul general:

$$(\Delta\mu)_{x,y} \leq 0$$

Este evident că potențialul chimic este o mărime molară parțială. Toate considerațiile valabile pentru mărimile molare parțiale sunt valabile şi pentru potențialul chimic. Astfel, considerând potențialul chimic cel mai uzual $\overline{G}_i = \mu_i$, ecuația lui Gibbs se scrie:

$$\mathbf{G} = \sum_i n_i \overline{G}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{(VII.145)}$$

sau:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$G = \sum_i x_i \bar{G}_i = \sum_i x_i \mu_i$$

Ecuația lui Gibbs-Duhem se întâlnește sub formele:

$$\sum_i n_i d\bar{G}_i = \sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad \text{(VII.146)}$$

sau:

$$\sum_i x_i d\bar{G}_i = \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

Din definiția potențialului chimic (ec. VII.142) rezultă variația lui cu parametrii asociați T și P:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\bar{S}_i \qquad \text{(VII.147)}$$

și:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \bar{V}_i \qquad \text{(VII.148)}$$

Definiția atribuită potențialului chimic se poate extinde și în cazul sistemelor formate din mai multe faze, cu condiția să se specifice pe lângă componentul la care se referă potențialul chimic și faza, transcrisă ca exponent:

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,P,n_j^{\alpha};j\neq i} \qquad \text{(VII.149)}$$

Datorită particularităților sale și a multiplelor legături cu diferite mărimi termodinamice fundamentale, potențialul chimic este principala mărime termodinamică utilizată la caracterizarea diferitelor tipuri de sisteme și procese fizico-chimice.

Pentru sistemele ideale, cu proprietăți simple (gaze ideale, soluții foarte diluate) potențialul chimic pentru un component *i* din amestec are expresia:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{\bullet}(T,P) + RT \ln x_i \qquad \text{(VII.150)}$$

în care:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- $\mu_i^{\bullet}$ se numeşte *potenţial chimic standard* al componentului *i*, dependent de parametrii de stare T şi P. Standardul se referă la concentraţie, valorile lui T şi P se dau de la caz la caz.(nu sunt valorile lor standard), singura restricţie este de a exprima compoziţia în fracţii molare. Exprimarea concentraţiei în alte modalităţi atrage după sine notarea diferită a potenţialului chimic standard:
  - $\mu_i^{=}(T,P)$ pentru concentraţia molală;
  - $\mu_i^{\Delta}(T,P)$ pentru concentraţie volumetrică.
- termenul $RT\ln x_i$ din expresia potenţialului chimic se numeşte *termen de amestecare*.

Conform ecuaţiei (VII.150) un component cu comportare ideală (dintr-un amestec ideal) are potenţialul chimic dependent liniar cu logaritmul fracţiei sale molare cu panta RT (figura VII.3).

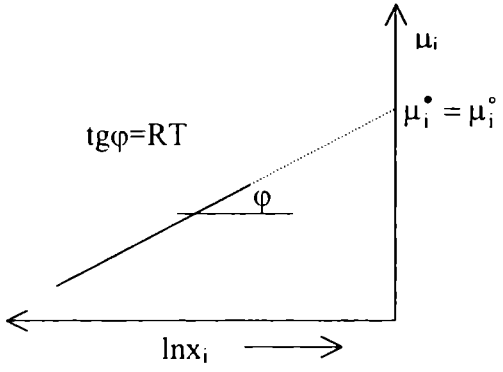


Figura VII.3 Potenţialul chimic al unui gaz ideal i în funcţie de $\ln x_i$

Se observă că $\mu_i^{\bullet}(T,P)$ este valoarea lui μ_i extrapolată către $x_i=1$ la parametrii de stare constanţi. În sistemele ideale, potenţialul standard se identifică cu potenţialul chimic al componentului pur, deci devine egal cu potenţialul său termodinamic molar:

$$\mu_i^{\bullet}(T,P) = \mu_i^{\circ}(T,P) = G_i(T,P) \qquad \text{(VII.151)}$$

Un amestec cu comportare ideală pentru toate valorile lui x_i şi în raport cu toţi componenţii sistemului se numeşte amestec perfect.

Potenţialul chimic standard se defineşte în raport cu mărimile molare ale componentului pur. De exemplu, pentru un component i:

$$\mu_i^{\bullet} = H_i - TS_i = G_i \qquad \text{(VII.152)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru potențialul chimic al unui component dintr-un sistem ideal, format din *i* componenți, se poate scrie expresia:

$$\mu_i^{id} = \left(\frac{\partial G^{id}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j;j\neq i} = \bar{G}_i^{id} = \bar{H}_i^{id} - T\bar{S}_i^{id} \qquad \text{(VII.153)}$$

Se ştie că $H^{id} = \sum_i n_i \bar{H}_i$, conform ecuației Gibbs, şi $S^{id} = \sum_i n_i \bar{S}_i - R\sum_i n_i \ln x_i$ (termenul de amestecare este dat de paradoxul lui Gibbs), astfel că:

$$\mu_i^{id} = \bar{H}_i^{id} - T\bar{S}_i^{id} = \left(\frac{\partial H^{id}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - T\left(\frac{\partial S^{id}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \qquad \text{(VII.154)}$$

$$= H_i - TS_i + RT\ln x_i$$

Comparând ecuația (VII.150) cu ecuația (VII.154) rezultă că:

$$\mu_i^{\bullet}(T,P) = H_i - TS_i = G_i$$

adică se confirmă expresia (VII.152) a potențialului standard pentru gazul ideal.

VII.16.1 Variația potențialului chimic cu parametrii asociați

- dacă ecuația (VII.150) se scrie sub forma:

$$\frac{\mu_i^{id}}{T} = \frac{\mu_i^{\bullet}(T,P)}{T} + R\ln x_i \qquad \text{(VII.155)}$$

şi se derivează în raport cu T, potrivit ecuației (VII.131) se obține:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{id}}{T}\right)_{P,n_j} = -\frac{\bar{H}_i^{id}}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i^{\bullet}}{T^2} = -\frac{H_i}{T^2} \qquad \text{(VII.156)}$$

deoarece în cazul sistemelor ideale $\bar{H}_i^{id} = \bar{H}_i^{\bullet} = H_i$.

- dacă ecuația (VII.150) se derivează direct în raport cu T se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}}{\partial T}\right)_P + R \ln x_i = -\bar{S}_i^{id} \qquad \text{(VII.157)}$$

sau:

$$\bar{S}_i^{id} = -\left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}}{\partial T}\right)_P - R \ln x_i = \bar{S}_i^{\bullet} - R \ln x_i$$

➢ prin derivarea ecuației (VII.150) în raport cu P se obține:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i^{id} = \bar{V}_i^{\bullet} = V_i \qquad \text{(VII.158)}$$

Variațiile stoechiometrice ale funcțiilor termodinamice pentru un sistem ideal se obțin derivând ecuațiile obținute în raport cu λ.

Astfel din ecuația (VII.156) se obține:

$$\Delta H^{id} = -T^2\left[\sum \nu_i' \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\bullet'}}{T}\right)_P - \sum \nu_i \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\bullet}}{T}\right)_P\right] \qquad \text{(VII.159)}$$

iar din ecuația (VII.159) se obține variația stoechiometrică a entropiei:

$$\Delta S^{id} = -\left[\sum \nu_i'\left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet'}}{\partial T}\right)_P - \sum \nu_i\left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}}{\partial T}\right)_P\right] - R\left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i\right] \qquad \text{(VII.160)}$$

Ecuația (VII.158) duce la expresia variației stoechiometrice a volumului.

$$\Delta V^{id} = \sum \nu_i'\left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet'}}{\partial P}\right)_T - \sum \nu_i\left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}}{\partial P}\right)_T \qquad \text{(VII.161)}$$

Pentru ΔG^{id} se obține ușor expresia:

$$\Delta G^{id} = \sum \nu_i' \mu_i^{\bullet'} - \sum \nu_i \mu_i^{\bullet} + RT\left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i\right]$$

sau:

$$\Delta G^{id} = \Delta G^{\bullet}(T,P) + RT\left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i\right] \qquad \text{(VII.162)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL VIII

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN GAZE IDEALE

VIII.1 Legea acțiunii maselor. Izoterma de reacție

Caracterizarea echilibrului chimic presupune calculul afinității chimice în relație directă cu constanta de echilibru, care este specifică unei reacții în condiții date.

Schema unei reacții chimice care evoluează spre o stare de echilibru, într-un sistem de gaze ideale, la valori stabilite ale parametrilor de stare este:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \Leftrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \nu_i' A_i'$$

Dacă sistemul este lăsat să evolueze liber de la starea inițială, după un timp de evoluție se atinge starea de echilibru, caracterizată printr-o anumită compoziție a sistemului, în condiții date ale parametrilor de stare. Echilibrul stabilit este un echilibru dinamic, cu caracter reversibil, reacțiile antagoniste având loc simultan cu viteze egale.

Reacției date i se aplică condiția de echilibru (VII.144):

$$(\Delta\mu)_{T,P} = \left(\sum \nu_i' \mu_i' - \sum \nu_i \mu_i \right)_{T,P} = 0$$

Cu ajutorul ecuației (VII.150), condiția de echilibru devine:

$$\sum \nu_i' \mu_i'^{\bullet} - \sum \nu_i \mu_i^{\bullet} + RT \left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i \right] = 0 \qquad \text{(VIII.1)}$$

Pentru gaze ideale potrivit relației (III.151):

$$\sum \nu_i' \mu_i'^{\bullet} - \sum \nu_i \mu_i^{\bullet} = \Delta\mu_i^{\bullet} = \Delta G^0 = \Delta G_i$$

astfel că relația (VIII.1) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G^0(T,P) + RT \ln \frac{\prod_i x_i'^{\nu_i'}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = 0 \qquad \text{(VIII.2)}$$

Ecuația (VIII.2) scrisă sub forma:

$$\frac{\prod_i x_i'^{\nu_i'}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^0(T,P)}{RT}\right] = K_x(T,P) \qquad \text{(VIII.3)}$$

reprezintă expresia legii acțiunii maselor formulată cantitativ de Guldberg şi Waage.

Această lege arată că raportul dintre produsul concentrațiilor corpurilor rezultate din reacție, ridicate la puterile coeficienților stoechiometrici corespunzători şi produsul concentrațiilor reactanților, la puterea coeficienților lor stoechiometrici defineşte *constanta de echilibru*, dependentă de parametrii de stare T şi P asociați reacției.

Constanta de echilibru a fost denumită şi *constantă de afinitate*, valoarea ei reflectând o afinitate mai mică sau mai mare între reactanți. Denumirea de constantă de afinitate este justificată de legătura directă dintre afinitatea chimică standard, ΔG^0 şi constanta de echilibru.

Ecuația (VIII.3) se mai poate scrie sub forma:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_x \qquad \text{(VIII.4)}$$

În afara echilibrului, la un moment t al reacției variația stoechiometrică a energiei libere este conform ecuației (VII.162):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\left[\sum\left(\nu_i' \ln x_i'\right)_t - \sum\left(\nu_i \ln x_i\right)_t\right]$$

sau:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_i \left(x_i'^{\nu_i'}\right)_t}{\prod_i \left(x_i^{\nu_i}\right)_t} \qquad \text{(VIII.5)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formal, raportul căruia i se aplică logaritmul, este identic cu expresia unei constante de echilibru (în realitate este un raport de concentrații luate în mod arbitrar), $K'_x \left(K'_x \neq K_x\right)$.

Cu această considerație ecuația (VIII.5) devine:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K'_x \qquad \text{(VIII.6)}$$

Introducând ecuația (VIII.4) în (VIII.6) se obține *izoterma de reacție van't Hoff*:

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \ln K'_x = RT \ln \frac{K'_x}{K_x} \qquad \text{(VIII.7)}$$

Trecând de la starea corespunzătoare momentului t (starea premergătoare echilibrului) la starea de echilibru când $(\Delta G)_{T,P} = 0$ și $K_x = K'_x$ se regăsește ecuația (VIII.4).

Izoterma de reacție constituie un criteriu de a arăta dacă este posibilă o reacție și care este sensul ei de desfășurare, astfel:

- pentru $K'_x < K_x$, $\Delta G < 0$ procesul este posibil termodinamic;
- pentru $K'_x > K_x$, $\Delta G > 0$ procesul nu poate decurge.

Constantele de echilibru se pot formula în raport cu modul de exprimare al concentrațiilor participanților la reacție astfel: în raport cu fracțiile molare, K_x (modalitate independentă de starea de agregare a reactanților și produșilor de reacție), în raport cu presiuni parțiale, K_P (pentru reacțiile desfășurate în fază gazoasă) și în raport cu concentrația volumetrică, K_c (pentru reacțiile care au loc în soluții).

Ținând seama de legătura dintre fracția molară, presiunea parțială și concentrația volumetrică, pentru sisteme ideale:

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \qquad \text{(VIII.8)}$$

între constantele de echilibru se pot stabili relațiile:

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta \nu} \qquad \text{(VIII.9)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_x = K_c\left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \qquad \text{(VIII.10)}$$

sau în general:

$$K_x = K_P P^{-\Delta\nu} = K_c\left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \qquad \text{(VIII.11)}$$

Este evident că pentru cazul $\Delta\nu = 0$, valoarea constantei de echilibru este aceeaşi indiferent de modul de exprimare al concentraţiei.

Exemplu numeric:

Într-o reacţie în fază gazoasă de forma:

$$2A+B \Leftrightarrow 3C+2D$$

s-a găsit că la amestecarea a 1mol A, 2 moli B şi 1mol de D la atingerea echilibrului la 25°C amestecul rezultat conţinea 0,9 moli C la o presiune totală de 1 atm.

Să se calculeze:

a) fracţiile molare ale speciilor la echilibru;
b) K_x şi K_P;
c) ΔG_r^0.

Rezolvare:

a) Se alcătuieşte tabelul:

	A	B	C	D
Număr de moli iniţial	1	2	0	1
Număr de moli la echilibru	1-0,6	2-0,3	0,9	1+0,6
Număr de moli total la echilibru		4,6		
Fracţie molară	0,0869	0,3695	0,1956	0,3478

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_x = \frac{x_C^3 \cdot x_D^2}{x_A^2 \cdot x_B} = \frac{0{,}1956^3 \cdot 0.3478^2}{0{,}0869^2 \cdot 0{,}3695} = 0{,}324\ \text{atm}^2$$

b) Folosind relația (VIII.11) se obține: $K_P = K_x \cdot P^2 = 0{,}324$

c) $\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P = -8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298\ \text{K} \cdot \ln 0{,}324 =$
$= 2788{,}6\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2{,}78\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

VIII.2 Deplasarea echilibrului chimic cu parametrii de stare

Deplasarea echilibrului chimic cu parametrii de stare este o consecință directă a principiului lui Le Châtelier potrivit căruia dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o forță externă, echilibrul se deplasează în sensul diminuării acțiunii externe.

Confirmarea acestui principiu pentru echilibrul chimic se obține din variația constantei de echilibru cu parametrii de stare T şi P.

Din ecuația (VIII.4) se obține expresia constantei de echilibru:

$$\ln K_x = -\frac{\Delta G^0}{RT} \qquad \text{(VIII.12)}$$

care prin derivare in raport cu temperatura potrivit ecuației Gibbs-Helmholtz (VII.134) duce la expresia variației constantei de echilibru cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \text{(VIII.13)}$$

(în sisteme ideale : $\Delta H = \Delta H^0$)

Ecuația (VIII.13) reprezintă *izobara lui van'Hoff* şi se utilizează în general sub forma sa integrală pentru calcularea constantei de echilibru la o temperatură dacă se cunoaşte valoarea ei la altă temperatură:

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT \qquad \text{(VIII.14)}$$

Dacă ΔH^0 este independentă de temperatură pe intervalul de temperatură $T_1 - T_2$ se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \frac{\Delta H^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad \text{(VIII.15)}$$

Dacă ΔH^0 este dependent de temperatură atunci integrala se rezolvă fie analitic fie grafic, dacă se cunoaşte dependenţa analitică a lui ΔH^0 de temperatură.

Efectul temperaturii asupra constantei de echilibru este o consecinţă a principiului Le Châtelier: dacă $\Delta H > 0$ (reacţie endotermă) constanta de echilibru creşte cu temperatura şi dimpotrivă dacă $\Delta H < 0$ (reacţie exotermă) constanta de echilibru scade cu temperatura. Astfel, creşterea de temperatură favorizează deplasarea echilibrului chimic în sensul reacţiei endoterme care tinde să diminueze creşterea temperaturii prin consum de căldură, iar scăderea sa în sensul reacţiei exoterme, realizându-se o compensare a influenţelor externe.

Ţinând seama de relaţia (VIII.11) se pot stabili ecuaţiile:

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(VIII.16)}$$

şi:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad \text{(VIII.17)}$$

Exemplu numeric:

Un aminoacid izolat din *E. Coli*, implicat în transportul prin membrane se leagă de o proteină. Constanta de echilibru, K_x, pentru reacţia de legare:

Proteină + Aminoacid $\Rightarrow$ Proteină-aminoacid

are valoarea $1{,}14 \cdot 10^5$ la 25°C şi $3{,}33 \cdot 10^4$ la 37°C. Să se calculeze:

- $\Delta G'$ pentru reacţia de legare la 25°C şi la 37°C;
- ΔH pentru reacţia de legare;
- ΔS pentru reacţia de legare la 25°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

➢ $\Delta G'_{298} = -RT \ln K_x = -1{,}987 \cdot 298 \cdot 11{,}64 = -6892{,}35 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G'_{310} = -RT \ln K_x = -1{,}987 \cdot 310 \cdot 10{,}40 = -6408{,}70 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

➢ $\ln \frac{3.33 \cdot 10^4}{1{,}14 \cdot 10^5} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \Rightarrow -1{,}2310 \cdot 1{,}987 \cdot 92380 = 12\Delta H$

$\Delta H = 18{,}83 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

➢ $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G'}{T} = \frac{-18830 + 6892{,}35}{298} = 40{,}06 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

Variația constantei de echilibru cu presiunea se obține prin derivarea ecuației (VIII.12) în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = -\frac{\Delta V^0}{RT} = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad \text{(VIII.18)}$$

($\Delta V = \Delta V^0$ pentru sisteme ideale).

Ecuația (VIII.18) este cunoscută sub numele de *izoterma Planck-van Laar*. Şi în cazul efectului presiunii asupra echilibrului unei reacții este vorba de o consecință a principiului Le Châtelier astfel: dacă $\Delta V < 0$, creşterea presiunii determină creşterea constantei de echilibru, iar dacă $\Delta V > 0$ constanta de echilibru descreşte cu creşterea presiunii.

Constantele K_P şi K_c nu sunt afectate de presiune în sistemele ideale, aşa cum se poate constata prelucrând ecuația (VIII.11).

În concluzie variația totală a constantei de echilibru cu parametrii de stare este:

$$d \ln K_x = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T dP$$

sau:

$$d \ln K_x = \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \qquad \text{(VIII.19)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII.3 Reacții de echilibru în sisteme vii

În cazul reacțiilor care au loc în soluții foarte diluate, pentru care expresia potențialului chimic este similar cu cel al gazelor ideale, echilibrul se poate trata prin analogie cu teoria prezentată în paragraful anterior. Tratarea echilibrului chimic pe calea termodinamicii fenomenologice, conferă mărimilor asociate reacțiilor chimice la echilibru, o semnificație fizică exactă şi asigură criterii simple şi unitare pentru caracterizarea unui proces chimic sau chiar a unui număr restrâns de reacții chimice simultane. Dacă se lucrează însă cu sisteme complexe, cu număr mare de specii chimice (de zeci sau chiar peste o sută de corpuri) şi în care pot avea loc simultan multe reacții chimice independente, metodele de studiu tradiționale, legate strict de chimismul proceselor, sunt insuficiente. Pentru astfel de cazuri au fost dezvoltate metode de calcul numeric, realizabile cu calculatoare performante, în care se apelează la un număr restrâns de idei fizice, fundamentate însă tot pe criterii termodinamice.

Astfel de situații se întâlnesc în sistemele vii. Singura cale pentru sistemele vii să învingă universul, care este condus spre dezordine maximă, este să se găsească o sursă constantă de energie liberă. Aceste sisteme supraviețuiesc prin extragerea energiei libere de la Soare sau de la reacții exergonice ($\Delta G < 0$) în care se oxidează carbohidrații, lipidele sau proteinele. Aceste reacții folosesc energia liberă pentru a sintetiza acidul adenozintrifosforic (ATP) din acid adenozindifosforic (ADP):

$$ADP^{3-}(aq) + PO_3^{3-}(aq) + 2H^+(aq) \leftrightarrow ATP^{4-}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(VIII.20)}$$
$$\Delta G^{0'} = 30{,}5 \text{ kJ/mol la pH} = 7$$

Sistemele vii folosesc descompunerea ATP la ADP pentru a favoriza procesele endergonice ($\Delta G > 0$) care sunt cerute pentru a menține organismele în viață. ATP-ul este consumat, de exemplu atunci când celulele produc lucru mecanic şi transportă ioni sau molecule prin membrane sau sintetizează molecule complexe de care depinde viața.

În practică $\Delta G^{0'}$ pentru reacția (VIII.20) nu se calculează clasic cu ajutorul constantei de echilibru deoarece s-a constatat că reacția de sinteză a ATP din ADP implică 12 echilibre (reacții) simultane:

$$ATP^{4-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HATP^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$
$$HATP^{3-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2ATP^{2-}(aq) + OH^-(aq)$$
$$ADP^{3-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HADP^{2-}(aq) + OH^-(aq)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$HADP^{2-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2ADP^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$
$$PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + OH^{-}(aq)$$
$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2PO_4^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$

În acelaşi timp ionii ATP^{4-}, ADP^{3-}, $HATP^{3-}$, $HADP^{2-}$ şi HPO_4^{2-} formează o serie de complecşi cu ionul Mg^{2+} foarte des întâlnit în sistemele vii:

$$ATP^{4-}(aq) + Mg^{2+}(aq) \leftrightarrow MgATP^{2-}(aq)$$
$$ADP^{3-}(aq) + Mg^{2+}(aq) \leftrightarrow MgADP^{-}(aq)$$
$$HATP^{3-}(aq) + Mg^{2+}(aq) \leftrightarrow MgHATP^{-}(aq)$$
$$HADP^{2-}(aq) + Mg^{2+}(aq) \leftrightarrow MgHADP(aq)$$
$$HPO_4^{2-}(aq) + Mg^{2+}(aq) \leftrightarrow MgHPO_4(aq)$$

Aceste reacţii implică în total 17 specii care prezintă importanţă în domeniul de pH cuprins între 3 şi 10.

Se obţin diferenţe substanţiale între valoarea lui $\Delta G^{0'}$ calculată pentru reacţia de sinteză a ATP din ADP privită ca o reacţie globală (VIII.20) şi calculată ţinând seama de şirul de reacţii simultane şi de numărul de participanţi [M. L. Mavrovouniotis, Biotechnology and Bioengineering 36, 1070-82, 1990].

Cercetările în acest domeniu constituie baza dezvoltării unor modele de calcul specifice reacţiilor care au loc în sisteme vii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA I

Unităţi de măsură pentru presiune

	dyn cm^{-2}	bar	Torr (mm Hg)	atm (fizică)	at (atm tehnică) $Kgf\ cm^{-2}$	N m^{-2}	$Kgf\ m^{-2}$ (mm H_2O)
1 dyn cm^{-2}	1	10^{-6}	$7{,}50062 \cdot 10^{-4}$	$9{,}86923 \cdot 10^{-7}$	$1{,}01972 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	$1{,}01972 \cdot 10^{-2}$
1 bar	10^{6}	1	$7{,}50062 \cdot 10^{2}$	0,986923	1,01972	10^{5}	$1{,}01972 \cdot 10^{4}$
1 Torr (mm Hg)	$1{,}33322 \cdot 10^{3}$	$1{,}33322 \cdot 10^{-3}$	1	$1{,}31579 \cdot 10^{3}$	$1{,}35951 \cdot 10^{-3}$	$1{,}33322 \cdot 10^{2}$	13,5951
1 atm (fizică)	$1{,}01325 \cdot 10^{6}$	1,01325	$7{,}60000 \cdot 10^{2}$	1	1,03323	$1{,}01325 \cdot 10^{5}$	$1{,}03323 \cdot 10^{4}$
1 at ($Kgf\ cm^{-2}$)	$9{,}80665 \cdot 10^{5}$	0,980665	$7{,}35559 \cdot 10^{2}$	0,967841	1	$9{,}80665 \cdot 10^{4}$	10^{4}
1 N m^{-2}	10	10^{-5}	$7{,}50062 \cdot 10^{-3}$	$9{,}86923 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01972 \cdot 10^{-5}$	1	0,101972
1 $Kgf\ m^{-2}$(mm H_2O)	98,0665	$9{,}80665 \cdot 10^{-5}$	$7{,}35559 \cdot 10^{-2}$	$9{,}67841 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	9,80665	1

• Pentru acceleraţia gravitaţională s-a luat valoarea standard. $g = 980{,}665\ cm \cdot s^{-2}$, independentă de latitudinea geografică.

Valorile numerice ale constantei universale a gazelor R.

Unităţi	$erg \cdot mol^{-1}K^{-1}$	J (abs) $mol^{-1}K^{-1}$	J (int) $mol^{-1}K^{-1}$	$cal_{15} \cdot mol^{-1}K^{-1}$	$cm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1}K^{-1}$	$l \cdot atm \cdot mol^{-1}K^{-1}$
Valori	$8{,}3144 \cdot 10^{7}$	8,3144	8,3128	1,98719	82,0567	0,0820547

• Unităţile internaţionale (int) au fost selecţionate prin înţelegere internaţională în raport cu standardele de laborator şi s-au considerat (în anul 1908) echivalente cu valorile absolute (abs). Astăzi, în urma creşterii preciziei măsurătorilor, unităţile internaţionale nu mai concordă cu cele absolute, aşa cum reiese şi din acest tabel.

• cal_{15} (caloria la 15°C) reprezintă cantitatea de căldură necesară creşterii temperaturii unui gram de apă de la 14,5 la 15,5°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA II

Relaţii între diferite unităţi de energie

Unităţi	cal_{15}	cal (int)	cal (NBS)	erg=10^{-7}J (abs)	J (int)	kWh (abs)	l·atm
1 cal_{15}	1	0,99969	1,0004	$4,1855 \cdot 10^{7}$	4,1847	$1,1626 \cdot 10^{-6}$	$4,1308 \cdot 10^{-2}$
1 cal (int)	1,0003	1	1,0007	$4,1868 \cdot 10^{7}$	4,1860	$1,1630 \cdot 10^{-6}$	$4,1318 \cdot 10^{-2}$
1 cal (NBS)	0,99964	0,99933	1	$4,1840 \cdot 10^{7}$	4,1832	$1,16222 \cdot 10^{-6}$	$4,1293 \cdot 10^{-2}$
1 erg	$2,3892 \cdot 10^{-8}$	$2,3885 \cdot 10^{-8}$	$2,39006 \cdot 10^{-8}$	1	$9,9981 \cdot 10^{-8}$	$2,7777 \cdot 10^{-14}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$
1 J (int)	0,23896	0,23889	0,23905	$1,00019 \cdot 10^{7}$	1	$2,7782 \cdot 10^{-7}$	$9,8701 \cdot 10^{-3}$
1 kWh (abs)	$8,6011 \cdot 10^{5}$	$8,6985 \cdot 10^{5}$	$8,6042 \cdot 10^{5}$	$3,60000 \cdot 10^{13}$	$3,5993 \cdot 10^{6}$	1	$3,5529 \cdot 10^{4}$
1 l·atm	24,208	24,202	24,217	$1,01325 \cdot 10^{9}$	$1,01316 \cdot 10^{2}$	$2,81459 \cdot 10^{-5}$	1

• cal NBS – calorie termochimică sau calorie standard, egală cu 4,1840 J (abs).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CONCLUZII

Crearea structurilor biologice se desfăşoară împotriva cerinţelor legii termodinamicii proceselor reversibile, întrucât global procesul reprezintă o tranziţie de tipul „de la dezordine la ordine" sau „de la simplu la complex". Pentru marea majoritate a proceselor moleculare, aplicarea legilor termodinamicii proceselor reversibile rămâne însă valabilă. Astfel, procesul de materializare în ansamblul proteic funcţional al informaţiei cuprinse în structura primară a lanţului polipeptidic decurge spontan, de la starea iniţială, care are energia mai ridicată (deci este o sursă de neechilibru) spre o stare de energie liberă mai scăzută. Pentru crearea stării iniţiale de neechilibru, procesul ribozomal de biosinteză a consumat energie.

Este important de subliniat că fenomenele de structurare, funcţionare şi reglaj de la toate nivelele existente în organismele vii, se bazează pe aceleaşi tipuri de interacţii moleculare.

Se evidenţiază faptul că înţelegerea funcţionării sistemelor biologice se bazează pe aplicarea legilor elementare şi a principiilor fizicii, fără a fi necesară introducerea unor legi noi, specifice lumii vii.

Ceea ce se generează prin asamblarea entităţilor biologice, inclusiv a celulei şi a organismului, sunt funcţii de tip nou, neîntâlnite în lumea anorganică, dar nu şi legi noi. Funcţiile specifice entităţilor biologice rezultă din contextul în care cooperează grupările chimice constituente.

Un studiu amplu al sistemelor biologice (vii) din punct de vedere termodinamic se face însă prin termodinamica proceselor ireversibile. Aceasta deoarece organismele vii sunt sisteme deschise, traversate de fluxuri de substanţă şi energie, şi sunt departe de echilibrul termodinamic. Însăşi evoluţia biologică, adică evoluţia sistemelor capabile să se autoreproducă este un proces de neechilibru, ireversibil.

Este evident că la graniţele ştiinţelor de bază: fizica, chimia, biologia apar ştiinţe noi interdisciplinare: biofizică, biochimie şi biotermodinamică.

De altfel încă din 1945, Schrödinger a publicat cartea „Ce este viaţa", care a exercitat o mare influenţă asupra evoluţiei biofizicii, biochimiei şi biologiei moleculare. Una din problemele fundamentale abordate de Schrödinger în această lucrare este legată de posibilitatea aplicării principiilor termodinamicii vieţii (sistemelor vii).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. Rodica Vîlcu – *Termodinamica chimică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994.
2. ***** - *Biochemical Thermodynamics Edited by M. N. Jones*, Department of Biochemistry University of Manchester Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford – New York, 1979.
3. A. Katchalsky – *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysiscs*, Harvard University Press Cambridge, Massachusetts, 1965.
4. George M. Bodner, Harry L. Pardue – *Chemistry an experimental Science 2/l* John Wiley, Sons, Inc. New York, Toronto, Singapore, 1995.
5. M. Volkenstein – *Biophysique* – Editions Mir, Moscou, 1985.
6. I. Cădariu – *Chimie fizică. Stările de agregare şi termodinamică chimică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
7. Mircea Cucuianu, N. Olinic, A. Goia şi T. Fekete – *Biochimie clinică*, vol I şi II, Editura Dacia, Cluj – Napoca, 1979.
8. Solomon Sternberg, Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Dan Geană şi Teodor Vişan – *Chimie Fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
9. Zoica Cenuşe – *Introducere în termodinamica chimică*, Editura Universităţii, Bucureşti, 1996.
10. Tudor Porumb – *Elemente de Biofizică Moleculară*, Editura Dacia, Cluj – Napoca, 1985.
11. F. Reif – *Fizică statistică, Cursul de fizică Berkeley*, vol V (traducere Gheorghe Ciobanu), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
12. L. D. Landau, E. M. Lifsit – *Fizică statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1988.
13. S. Petrescu, V. Petrescu – *Metode şi Modele în termodinamica tehnică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1988.
14. Eric E. Conn, Paul K. Stumpf, George Bruening, Roy H. Doi – *Outlines of Biochemistry 5/e* John Wiley – Sons, 1987.
15. Irvin H. Segel – *Biochemical calculations 2nd*, Ed. John Wiley – Sons, 1976.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

16. Iuliu Pop – *Fizică moleculară şi termodinamică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.
17. P. Karlson – *Manual de Biochimie*, Editura Medicală, Bucureşti, 1967.
18. Şerban Ţiţeica – *Termodinamica*, Editura Academiei Române, Bucureşti, 1982.
19. George C. Mosil – *Termodinamica*, Editura Academiei Române, Bucureşti, 1988.
20. Solomon Sternberg, Florin Danes – *Termodinamică chimică aplicată*, Editura Academiei Române, Bucureşti, 1978.
21. I. Grecu, D. Monciu – *Structura cristalină şi biodisponibilitatea substanţelor medicamentoase*, Editura Medicală, Bucureşti, 1984.
22. L. Oniciu, I. Zsoko – *Chimie fizică*, vol II, Editura Tehnică, Bucureşti, 1968.
23. E. A. Guggenheim – *Thermodynamique*, Dunod Paris, 1965.
24. A. Münster – *Thermodynamique de processus irreversibles*, Press Univ. France, 1966.
25. G. Niac – *Chimie fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, 1966.
26. C. Beldie, A. Onu – *Termodinamică Chimică*, Centrul de multiplicare Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi, 1972.
27. I. G. Murgulescu, Rodica Vîlcu – *Introducere în Chimia Fizică, vol. III, Termodinamică chimică,* Editura Academiei Române, Bucureşti, 1982.
28. F. D. Rossini – *Experimental Thermochemistry. Interscience* Publ. J. Wiley – Sons Inc. New York, 1956.
29. J. M. Prausnitz – *Molecular thermodynamics of Fluid – Phase Equil.*, Prentice Hall Inc., New York, 1968.
30. E. A. Newsholme, C. Start – *Regulation in Metabolism*, Wiley and Sons, London, Sydney and Toronto, 1973.
31. **** - *Thermodynamic data for biochemistry and biotechnology*, Edited by Hans – Jürgen Hinz Springer – Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Toronto, 1986.
32. A. I. Zotin – *Thermodynamic of biological processes*, Moscow – Nauka, 1976.
33. M. Volkenstein – *Physics and Biology*, Academic Press, New York, 1982.
34. J. D. Watson – *Molecular biology of the gene*, 3rd Edition, W. A. Benjamin, California, 1975.
35. Gh. Nuţă, C. Busneag – *Investigaţii biochimice*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
36. S. Petrescu, V. Petrescu – *Principiile termodinamicii*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1983.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

37. John R. Holum – *Elements of General and Biological Chemistry*, Seventh Edition John Wiley – Sons, Inc., 1987.
38. D. I. Marchidan, M. Ciopec – *Temperatura, scări, metode şi mijloace de măsurare*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA III

CINETICĂ CHIMICĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL IX.

INTRODUCERE

IX.1 Obiect de studiu

Cinetica chimică este o ramură a chimiei fizice şi se ocupă cu studiul reacţiei chimice, mecanismului ei de producere şi legilor de viteză care reglează desfăşurarea ei sub influenţa temperaturii, concentraţiei reacţanţilor şi catalizatorilor. În cinetica chimică, ca un caz extrem de important, intră şi cataliza chimică. Cinetica chimică şi cataliza chimică se ocupă atît de reacţiile simple cît şi de reacţiile complexe ce se desfăşoară în fază omogenă (gazoasă, lichidă sau solidă) sau în fază eterogenă. De asemenea, studiul reacţiilor chimice enzimatice prin intermediul cineticii chimice şi catalizei chimice a condus la dezvoltarea şi autonomizarea cineticii enzimatice şi catalizei enzimatice. Iată un exemplu ilustrînd problematica cineticii chimice.

Reacţia chimică în fază gazoasă (200-300^{0}C) de sinteză a acidului bromhidric:

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2HBr_{(g)}$$

este descrisă de o lege de viteză, dedusă experimental, complicată:

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

şi decurge printr-un mecanism de reacţie în lanţ, radicalic, cu următoarele etape sau reacţii elementare (M reprezintă o moleculă inertă sau peretele vasului de reacţie):

iniţiere $\quad Br - Br \xrightarrow{\text{hom oliza}} Br\cdot + \cdot Br$

propagare $\quad Br\cdot + H - H \rightarrow H - Br + H\cdot$

$\quad H\cdot + Br - Br \rightarrow H - Br + Br\cdot$

întîrziere $\quad H\cdot + H - Br \rightarrow H - H + Br\cdot$

întrerupere $\quad Br\cdot + \cdot Br + M \rightarrow Br - Br + M$

Alte reacţii elementare posibile, cum ar fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H - H$$
$$Br\cdot + H - Br \rightarrow Br - Br + H\cdot$$
$$H\cdot + \cdot Br \rightarrow H - Br$$

sunt nesemnificative, deoarece nu conduc la explicarea legii de viteză deduse experimental.

Iată, prin urmare, cum o reacție chimică relativ simplă decurge printr-un mecanism relativ complicat, legea de viteză experimentală trebuind să fie regăsită pe cale teoretică dintr-un mecanism de reacție plauzibil.

În exemplul de mai sus apar principalele noțiuni folosite în cinetica chimică:

- viteză de reacție și legea de viteză;
- constante cinetice sau de viteză;
- ordin de reacție parțial și/sau total;
- reacție elementară;
- molecularitate.

$$v = \frac{d[HBr]}{dt}$$ viteza de reacție

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$ lege de viteză

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

constante cinetice sau combinații de constante cinetice

ordin parțial de reacție 1 în raport cu H_2

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

ordin parțial de reacție nedefinit în raport cu Br_2

constante cinetice sau combinații de constante cinetice

ordin parțial de reacție nedefinit în raport cu HBr

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.2 Principalele noțiuni

IX.2.1 Viteza de reacție

În principiu, viteza de reacție depinde de compoziția şi temperatura amestecului reactant. Pentru un sistem închis, în care compoziția sistemului reactant nu se schimbă decît ca urmare a desfăşurării unei reacții chimice, viteza de reacție se defineşte în raport cu fiecare reactant sau produs, dar şi global.

Fie, de exemplu, o reacție chimică homofazică în sistem închis scrisă în forma generală în care R_i este fie reactant dacă $\nu_i < 0$ fie produs dacă $\nu_i > 0$:

$$0 = \sum \nu_i R_i \qquad \text{(IX.1)}$$

şi fie că, la un moment dat, concentrațiile reactanților, în sens general, sunt $[R_i]$.

Viteza de reacție este definită astfel:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[R_i]}{dt} \qquad \text{(IX.2)}$$

iar viteza în raport cu un reactant oarecare R_i este definită astfel:

$$v_i = \pm \frac{d[R_i]}{dt} \qquad \text{(IX.3)}$$

unde semnul "+" se ia dacă R_i este un produs (acesta apare în reacția chimică şi derivata este pozitivă, $\frac{d[R_i]}{dt} > 0$) iar semnul "-" se ia dacă R_i este un reactant (acesta dispare în reacția chimică şi derivata este negativă, $\frac{d[R_i]}{dt} < 0$).

Între vitezele de reacție în raport cu fiecare reactant în sens general există relația:

$$-\frac{v_{R_j}}{\nu_j} = \frac{v_{R_k}}{\nu_k} \qquad \text{(IX.4)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde R_j este un reactant ($\nu_j < 0$) iar R_k este un produs ($\nu_k > 0$). Evident, între viteza (IX.2) a reacției chimice (IX.1) și vitezele (IX.3) în raport cu un reactant în sens general există relațiile:

- pentru un reactant R_j ($\nu_j < 0$):

$$v = -\frac{v_{R_j}}{\nu_j} \qquad \text{(IX.5)}$$

- pentru un produs R_k ($\nu_k > 0$):

$$v = \frac{v_{R_k}}{\nu_k} \qquad \text{(IX.6)}$$

Din punct de vedere al unității de măsură, viteza se exprimă în:

$$< v >= mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(IX.7)}$$

deoarece concentrația este o concentrație molară ($mol \cdot L^{-1}$), iar timpul se măsoară în s.

Exemplul 1. Pentru reacția $2A + 2B \rightarrow D$ s-a propus următorul mecanism de reacție:

$$A + 2B \xrightarrow{k_1} C$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} D$$

a. Scrieți legile de viteză pentru fiecare participant la reacție.

b. Arătați care sunt relațiile dintre concentrațiile speciilor A, B, C și D la orice moment de timp și concentrațiile inițiale ale speciilor A și B, notate $[A]_0$ și $[B]_0$.

Soluție:

a. Legile de viteză prezise pentru cele patru specii implicate în reacția chimică sunt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 - k_2[A][C] \qquad \frac{d[B]}{dt} = -2k_1[A][B]^2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[A][C] \qquad \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][C]$$

deoarece A este reactant în ambele etape ale mecanismului (2 semne minus), B este reactant numai în prima etapă (semnul minus și factorul 2 indicînd coeficientul stoichiometric corespunzător), C este produs în prima etapă (semnul plus) și reactant în a doua etapă (semnul minus), D este produs în a doua etapă (semnul plus).

b. Stoichiometria celor două etape cere ca:

$$[A] + [B] + 2[D] = [A]_0 \qquad [B] + 2[C] + 2[D] = [B]_0$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prima relație arată că pentru a forma o moleculă de D sunt necesare două molecule de A iar pentru a forma o moleculă de C este necesară numai o moleculă de A.
În mod analog, pentru a forma o moleculă de D sunt necesare două molecule de B iar pentru a forma o moleculă de C sunt necesare tot două molecule de B.
În plus există următoarea restricție privind ecuațiile de viteză (obținute din relațiile de conservare anterioare prin derivare în raport cu timpul; derivata unei constante este nulă):

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} + 2\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + 2\frac{d[C]}{dt} + 2\frac{d[D]}{dt} = 0$$

IX.2.2 Lege de viteză şi constanta cinetică

Viteza de reacție este dependentă de concentrațiile reactanților ridicate la anumite puteri. De exemplu, pentru reacția chimică (IX.1), dacă este o reacție simplă, elementară, viteza de reacție este proporțională cu concentrațiile reactanților prezenți în reacția chimică globală, fiecare ridicată la o putere egală cu coeficientul stoichiometric din ecuația reacției:

$$v = k\prod [R_j]^{\nu_j} \qquad \text{(IX.8)}$$

Expresia această se numeşte lege de viteză a reacției sau ecuație cinetică. Cu ajutorul legii de viteză se poate evalua viteza de reacție din compoziția amestecului de reacție, dar se poate evalua şi compoziția amestecului de reacție într-un moment ulterior începerii acesteia. De asemenea, legea de viteză poate fi o indicație asupra mecanismului de reacție, pentru că un mecanism plauzibil de reacție trebuie să explice legea de viteză. În toate aceste cazuri trebuie cunoscută constanta k.

Constanta k este constanta de viteză sau constanta cinetică. Ea este independentă de concentrație, dar depinde de temperatură. O definiție posibilă a constantei cinetice este aceea că reprezintă viteza cu care se desfăşoară reacția chimică atunci cînd toate concentrațiile reactanților sunt egale cu unitatea:

$$v = k \qquad \forall i, c_i = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{(IX.9)}$$

Din punct de vedere dimensional, constanta de viteză are dimensiuni ce depind de ordinul de reacție total din legea de viteză (pentru reacția (IX.1) cu $n = \sum \nu_j$):

$$< v >=< k >< [\quad]^n >$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$< k >= \frac{mol \cdot L^{-1} s^{-1}}{(mol \cdot L^{-1})^n} = mol^{-(n-1)} \cdot L^{n-1} \cdot s^{-1} \qquad (IX.10)$$

Evident, constantele de viteză pentru ordine totale de reacție diferite au semnificații diferite și, prin urmare, compararea lor în afara unui același ordin de reacție nu are nici un sens.

Exemplul 2. Pentru reacția $2A + 2B \rightarrow D$ pentru care s-a propus următorul mecanism de reacție:

$$A + 2B \xrightarrow{k_1} C$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} D$$

și s-a găsit legea de viteză experimentală:

$$v = k_{obs}[A][B]^2$$

Să se găsească expresia constantei cinetice experimentale k_{obs} și unitatea de măsură dacă:

$$\frac{d[C]}{dt} = 0.$$

Soluție:
Viteza de reacție globală poate fi exprimată prin relația:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][C]$$

Considerînd legea de viteză $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_2[A][C]$ și impunînd condiția $\frac{d[C]}{dt} = 0$ rezultă expresia $[C] = \frac{k_1}{k_2}[B]^2$. Substituind această expresie în legea de viteză formulată prin intermediul lui D se obține:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = k_1[A][B]^2$$

și identificînd acest rezultat cu cel experimental rezultă înțelesul constantei cinetice experimentale:

$$k_{obs} = k_1$$

În privința unității de măsură:

$$\langle k_{obs} \rangle = \langle k_1 \rangle = mol^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}$$

deoarece prima reacție a mecanismului propus este de ordinul total 3.

IX.2.3 Ordin de reacție

Ordinul parțial de reacție reprezintă puterea la care este ridicată concentrația unui reactant în legea de viteză.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru reacția chimică aleasă (IX.1) și legea de viteză aferentă (IX.8), ordinul parțial de reacție în raport cu un reactant în sens general R_i este chiar puterea la care este ridicată concentrația acestuia în legea de viteză, adică ν_i.

Ordinul total de reacție este suma ordinelor parțiale de reacție (dacă acestea sunt definite), în cazul ales:

$$n = \sum \nu_j \qquad \text{(IX.11)}$$

Pentru a putea defini ordinele parțiale și ordinul total de reacție, trebuie ca legea de viteză să fie de forma unui produs de factori:

De regulă, legea de viteză se determină experimental, ecuația reacției chimice avînd puțină relevanță, cum se poate observa din exemplele similare ca stoichiometrie, dar diferite ca legi de viteză:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \qquad v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad v = k[H_2][I_2]$$

după ce ordinele de reacție se determină experimental.

Să revenim la expresia vitezei de reacție pentru sinteza acidului bromhidric și să examinăm două cazuri limită ce permit atribuirea tuturor ordinelor parțiale de reacție.

- Dacă ar fi îndeplinită condiția:

$$[Br_2] >> k'[HBr]$$

atunci legea de viteză completă s-ar simplifica la legea de viteză:

$$v = k[H_2][Br_2]^{-1/2}$$

iar ordinul parțial de reacție în raport cu Br_2 ar fi $-1/2$ și ordinul total de reacție ar fi 1/2.

- Pentru condiția simplificatoare:

$$[Br_2] << k'[HBr]$$

legea de viteză completă s-ar simplifica la legea de viteză:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k'[HBr]}$$

iar ordinul parțial de reacție în raport cu Br_2 ar fi 1/2 și în raport cu HBr ar fi -1, ordinul total de reacție ar fi 1/2.

Exemplul 3. Pentru reacția $2A + 2B \rightarrow D$ s-a găsit experimental legea de viteză:

$$v = k_{obs}[A][B]^2$$

Indicați ordinele de reacție parțiale și total.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:
Ordinele parțiale de reacție sunt:
1 (unu) în raport cu A , reacția fiind de ordinul I în raport cu A .
2 (doi) în raport cu B , reacția fiind de ordinul II în raport cu B .
Ordinul total de reacție este suma ordinelor parțiale de reacție: 1+2=3, reacția fiind de ordinul III.

IX.2.4 Molecularitate

Această noțiune se folosește în legătură cu reacțiile elementare și se referă la numărul de molecule care participă ca reactanți în reacția elementară. Într-o reacție monomoleculară, o singură moleculă se transformă:

$$A \rightarrow \text{produși} \qquad m = 1 \qquad \text{(IX.12)}$$

Într-o reacție bimoleculară 2 molecule se transformă:

$$2A \rightarrow \text{produși} \qquad m = 2 \qquad \text{(IX.13)}$$
$$A + B \rightarrow \text{produși} \qquad m = 2 \qquad \text{(IX.13')}$$

iar într-o reacție trimoleculară 3 molecule se transformă:

$$3A \rightarrow \text{produși} \qquad m = 3 \qquad \text{(IX.14)}$$
$$2A + B \rightarrow \text{produși} \qquad m = 3 \qquad \text{(IX.14')}$$
$$A + B + C \rightarrow \text{produși} \qquad m = 3 \qquad \text{(IX.14'')}$$

Într-o reacție elementară, se presupune că cele 2 sau 3 molecule ce participă la reacția chimică ca reactanți suferă ciocniri (de 2 molecule în cazul bimolecular) și ciocniri simultane (de 3 molecule în cazul trimolecular).
Cum probabilitatea unei ciocniri simultane a 3 particule este cam de 1000 de ori mai mică decît aceea a ciocnirii a 2 particule, iar probabilitatea ciocnirii simultane a mai mult de 3 particule scade dramatic, molecularitatea unei reacții elementare nu depășește $m = 3$. În general, pentru reacția elementară:

$$aA + bB \rightarrow \text{produși} \qquad \text{(IX.15)}$$

molecularitatea este suma coeficienților stoichiometrici:

$$m = a + b \qquad \text{(IX.16)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.2.5 Reacție elementară

Reacția chimică care decurge într-o singură etapă, adică aceea pentru care între reactanți și produși nu există nici un alt produs intermediar, este o reacție elementară.

Reacțiile chimice scrise în forma obișnuită în chimie, chiar cele relativ simple, nu sunt de regulă reacții elementare, ci decurg printr-o succesiune de reacții elementare ce alcătuiesc mecanismul de reacție.

Pentru o reacție elementară:

$$aA + bB \rightarrow \text{produși} \qquad \text{(IX.15)}$$

legea de viteză se scrie direct:

$$v = k[A]^a[B]^b \qquad \text{(IX.17)}$$

ordinele parțiale de reacție fiind egale cu coeficienții stoichiometrici:

$$n_A = a, \quad n_B = b \qquad \text{(IX.18)}$$

iar ordinul de reacție total fiind egal cu molecularitatea:

$$n = n_A + n_B = a + b = m \qquad \text{(IX.19)}$$

Ar fi de subliniat faptul că pentru toate reacțiile chimice care decurg infinit de lent, adică trecerea de la reactanți la produși se face printr-un proces cvasistatic (în sens termodinamic), sau pentru toate reacțiile chimice care se desfășoară într-o stare infinit de apropiată de starea de echilibru chimic, se poate scrie egalitatea:

$$n_i = \nu_i \qquad \text{(IX.20)}$$

unde n_i este ordinul parțial de reacție în raport cu componentul i, iar ν_i este coeficientul lui stoichiometric.

Pentru reacțiile chimice ce se desfășoară departe de starea de echilibru chimic dar printr-un set de reacții elementare care asigură, în condițiile respective, o viteză de reacție mare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$n_i \neq \nu_i \qquad \text{(IX.21)}$$

IX.2.6 Reacții reversibile și ireversibile

În cinetica chimică, reacțiile chimice care decurg simultan și independent în cele două sensuri (direct → și invers ←), dar la viteze de reacție diferite, sunt numite reacții opuse sau reversibile. Ca o caracteristică a reacțiilor reversibile, după un anumit timp de la începerea lor, vitezele de reacție în sens direct și în sens invers devin egale și în sistem se instalează o adevărată stare de echilibru.

Cvasitotalitatea reacțiilor chimice sunt reversibile. Dar și acestea, în anumite condiții, pot să decurgă numai într-un anumit sens pînă la dispariția completă a reactanților în sens general. Aceste reacții care decurg numai într-un singur sens se numesc reacții ireversibile. O reacție chimică ireversibilă presupune formarea unui produs de reacție care iese din zona de reacție fie ca un compus foarte puțin solubil (și care formează astfel o nouă fază separată), fie ca un compus foarte puțin disociat, fie ca un gaz care se degajă. O reacție chimică ireversibilă este și aceea în care efectul termic exoterm este foarte mare.

În mod evident, conceptul de reversibilitate cinetică nu coincide cu cel de reversibilitate termodinamică. Din punct de vedere termodinamic, o reacție chimică este reversibilă dacă vitezele de reacție în sens direct și în sens invers diferă infinitezimal și, prin urmare, procesul ca un întreg decurge infinit de încet.

Din punct de vedere cinetic, o reacție chimică este reversibilă dacă constantele de viteză în sens direct și în sens invers sunt foarte mari, vitezele de reacție în sens direct și în sens invers fiind mult mai mari decît viteza de reacție netă. În acest caz, o adevărată stare de echilibru se poate instala.

IX.3 Determinări experimentale

Obiectivele primare ale unui studiu cinetic întreprins asupra desfășurării unei reacții chimice sunt:

- identificarea legii de viteză și obținerea constantei de viteză din determinări experimentale:
- propunerea unui mecanism de reacție plauzibil în raport cu legea de viteză;
- determinarea dependenței de temperatură a constantelor de viteză.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.3.1 Determinarea legii de viteză

Prima etapă în investigația experimentală a cineticii de reacție constă în identificarea tuturor produșilor de reacție dar și a intermediarilor de reacție, precum și a reacțiilor secundare ce pot însoți reacția chimică principală. Pentru aceasta, se folosește un adevărat arsenal de tehnici fizico-chimice de investigare și cunoștințe teoretice redutabile.

A doua etapă constă în determinarea legii de viteză pe cale experimentală. Pentru aceasta, se aplică metoda izolării prin care concentrațiile tuturor reactanților în sens general, cu excepția unuia, se mențin în exces, iar concentrația aceluia se variază într-un mod anume, cunoscut.

Fie reacția chimică:

$$aA + bB \rightarrow cC \qquad \text{(IX.22)}$$

și legea de viteză de forma:

$$v = k[A]^{n_A}[B]^{n_B} \qquad \text{(IX.23)}$$

Dacă concentrația lui B este în exces, atunci desfășurarea reacției chimice în sensul direct nu modifică semnificativ această concentrație și, prin urmare, ea poate fi considerată constantă și înmulțită cu constanta de viteză să constituie o altă constantă:

$$[B] >> [A] \Rightarrow [B] \cong [B]_0 = \text{const} \quad , \quad k[B]_0^{n_B} = k' \qquad \text{(IX.24)}$$

legea de viteză devenind:

$$v = k'[A]^{n_A} \qquad \text{(IX.25)}$$

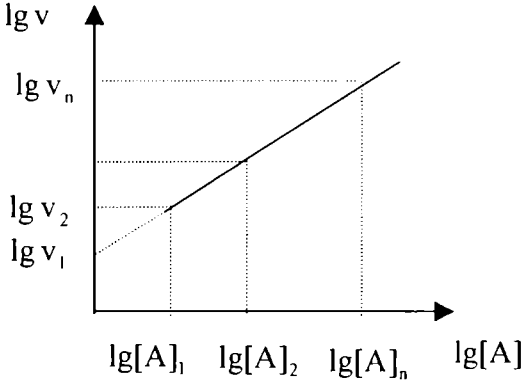


Figura 1. Metoda izolării aplicată pentru diferite concentrații ale reactantului A dar la o concentrație foarte mare a lui B. Exploatarea ecuației $\lg v$ vs. $\lg[A]$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicînd logaritmul zecimal acestei legi de viteză, se obține:

$$\lg v = \lg k' + n_A \lg[A] \qquad \text{(IX.26)}$$

Variind concentrația lui A se măsoară viteza de reacție pentru fiecare concentrație, obținîndu-se mai multe perechi de valori $([A]_i, v_i)$. Din reprezentarea grafică $\lg v$ vs. $\lg[A]$ se obține o dreaptă (a se vedea figura 1) care are drept pantă chiar ordinul de reacție parțial în raport cu reactantul A, n_A, a cărui concentrație a fost variată, şi drept ordonată la origine $\lg k'$ din care se poate obține, în principiu, constanta de viteză k dacă se cunoaşte $[B]_0$.

Procedînd în mod analog, dar cu A în exces, avem succesiv:

$$[B] >> [A] \Rightarrow [A] \cong [A]_0 = \text{const} \quad , \quad k[A]_0^{n_A} = k'' \qquad \text{(IX.24')}$$

legea de viteză devenind:

$$v = k''[B]^{n_B} \qquad \text{(IX.25')}$$

Aplicînd logaritmul zecimal acestei legi de viteză, se obține:

$$\lg v = \lg k'' + n_B \lg[B] \qquad \text{(IX.26')}$$

Variind concentrația lui B se măsoară viteza de reacție pentru fiecare concentrație, obținîndu-se mai multe perechi de valori $([B]_i, v_i)$. Din reprezentarea grafică $\lg v$ vs. $\lg[B]$ se obține o dreaptă care are drept pantă chiar ordinul de reacție parțial în raport cu reactantul B, n_B, a cărui concentrație a fost variată şi drept ordonată la origine $\lg k''$ din care se poate obține, în principiu, constanta de viteză k dacă se cunoaşte $[A]_0$.

Prin urmare se determină cele 2 ordine de reacție parțiale şi deci şi ordinul de reacție total.

Determinarea constantei de viteză se face astfel:

- se măsoară viteza de reacție pentru diferite perechi de concentrații ale lui A şi B, obținîndu-se triplete $(v_i, [A]_i, [B]_i)$;
- se introduc aceste triplete în legea de viteză, calculîndu-se pentru fiecare tripletă o constantă de viteză k_i;
- constanta de viteză reală se calculează ca medie aritmetică a valorilor obținute cu condiția ca valorile constantelor cinetice k_i să fie practic constante.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observații:

- De unde știm că produsul de reacție C nu influențează viteza de reacție, adică nu intră în legea de viteză?
  Luăm $[A]_0$, $[B]_0$ concentrații în exces și reluăm procedura anterioară variind concentrația [C] a produsului. Obținem perechi de valori $([C]_i, v_i)$. Reprezentăm grafic $\lg v_i$ vs. $\lg[C]_i$ și determinăm panta. Dacă panta este nulă, atunci concentrația lui C nu intervine în legea de viteză. Altfel, concentrația lui C intervine și am putea avea 2 situații teoretice: $n_C<0$ și atunci [C] apare la numitor, iar v este încetinită suplimentar prin apariția lui C; $n_C>0$ și atunci [C] apare la numărător, iar v este accelerată sau mai puțin încetinită prin apariția lui C. Dacă reacția este elementară atunci discuția este inutilă.
- Prin realizarea condiției de concentrație constantă pentru B, reacția chimică de ordin de reacție total $n = n_A + n_B$ își schimbă/reduce ordinul de reacție total la $n = n_A$, legea de viteză devenind de ordin pseudo n_A. Analog, pentru o concentrație constantă în $[A]_0$ ordinul de reacție total devine $n = n_B$, iar legea de viteză devine de ordin pseudo n_B.

Exemplul 4. Fie reacția chimică $aA + bB \rightarrow cC$ pentru care datele experimentale au condus la următoarea lege de viteză:

$$v = \frac{k_1[A]^2[B]^{1/2}}{k_2 + k_3[B]}$$

Să se exemplifice utilizarea tehnicii izolării.

Soluție:
Utilizarea tehnicii izolării nu este simplu de aplicat. Astfel, dacă B este în mare exces atunci:

$$v = k[A]^2 \text{ unde } k = \frac{k_1[B]_0^{1/2}}{k_2 + k_3[B]_0}$$

și legea de viteză devine de ordin pseudo-doi putînd fi studiată ca mai sus, prin intermediul perechilor $([A]_i, v_i)$.

- Pentru $[A]_0$ și $k_2 >> k_3[B]$, legea de viteză devine:

$$v = k'[B]^{1/2} \text{ unde } \qquad k' = \frac{k_1[A]_0^2}{k_2}$$

și poate fi studiată prin perechile de valori $([B]_i), v_i)$.

- Pentru $[A]_0$ și $k_2 << k_3[B]$, legea de viteză devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$v = k''[B]^{-1/2} \text{ unde } k'' = \frac{k_1[A]_0^2}{k_2}$$

şi poate fi studiată prin perechile de valori $([B]_i), v_i)$.

Se vede că alegerea domeniului de variaţie pentru [B] este o problemă deoarece trebuie îndeplinite condiţiile de inegalitate simplificatoare opuse.

Această prezentare, dinspre rezultatul final, evidenţiază complexitatea problemei determinării legii de viteză şi sugerează şi ce procedură ar trebui folosită.

În legătură cu metoda izolării, cel mai adesea este utilizată metoda vitezelor iniţiale care constă în măsurarea vitezei de reacţie pentru diferite concentraţii iniţiale ale reactanţilor. Procedura matematică de interpretare este aceeaşi.

IX.3.2 Determinarea dependenţei constantei de viteză de temperatură

Din date experimentale s-a constatat dependenţa constantei de viteză de temperatură prin următoarea ecuaţie (cunoscută drept ecuaţia Arrhenius):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{(IX.27)}$$

unde:

A este aşa numitul factor preexponenţial sau factor de frecvenţă;

E_a este energia de activare a reacţiei chimice.

Viteza de reacţie creşte cu temperatura. Primul efect al creşterii temperaturii este intensificarea agitaţiei termice care produce creşterea frecvenţei ciocnirilor, ceea ce înseamnă că factorul preexponenţial creşte. Dar efectul creşterii temperaturii asupra factorului preexponenţial nu este spectaculos ($\frac{A_1}{A_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$) ceea ce, spre exemplu, conduce la o creştere de 1,12 ori a acestuia pentru o creştere a temperaturii de la 25°C la 100°C. Pe acelaşi interval de temperaturi viteza de reacţie creşte însă de peste 100 ori.

Al doilea efect, decisiv, al creşterii temperaturii este creşterea proporţiei ciocnirilor eficace, deoarece cu cît temperatura este mai ridicată cu atît este mai probabil ca în momentul ciocnirii condiţia energetică să fie îndeplinită.

Prin urmare, efectul creşterii temperaturii se manifestă minor asupra factorului preexponenţial A şi major asupra factorului exponenţial $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ care domină şi explică creşterea puternică a vitezei de reacţie cu temperatura. În privinţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

factorului exponențial, trebuie spus că viteza de reacție este cu atît mai mult modificată de creşterea temperaturii cu cît energia de activare este mai mare. Pentru a obține aceste două mărimi se pot folosi următoarele metode:

Metoda grafică

Prin aplicarea logaritmului natural expresiei (IX.27) se obține:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \text{(IX.28)}$$

care arată că graficul $\ln k$ vs. T^{-1} (a se vedea figura 2) este o dreaptă din care rezultă parametrii Arrhenius E_a şi A. Astfel panta dreptei este $-\frac{E_a}{R}$ iar din aceasta rezultă energia de activare E_a iar din ordonata la origine, care este $\ln A$, rezultă factorul preexponențial A.

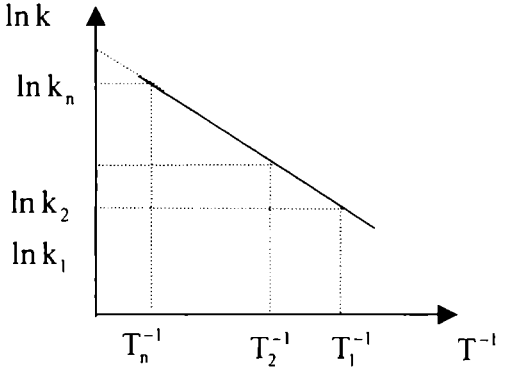


Figura 2. Metoda izolării aplicată pentru diferite concentrații ale reactantului A, dar la o concentrație foarte mare a lui B. Exploatarea ecuației $\lg v$ vs. $\lg[A]$.

Exemplul 5. Pentru reacția $A \rightarrow B + 2C$ constanta cinetică variază cu temperatura în modul prezentat în tabelul de mai jos:

t(°C)	127	152	177	202	227
$10^3 \cdot k(s^{-1})$	$3.9*10^{-4}$	$7.3*10^{-3}$	$10.0*10^{-2}$	$10.4*10^{-1}$	$85.0*10^{-1}$

a. Să se determine, utilizînd metoda grafică, energia de activare a reacției.
b. Să se calculeze factorul preexponențial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:

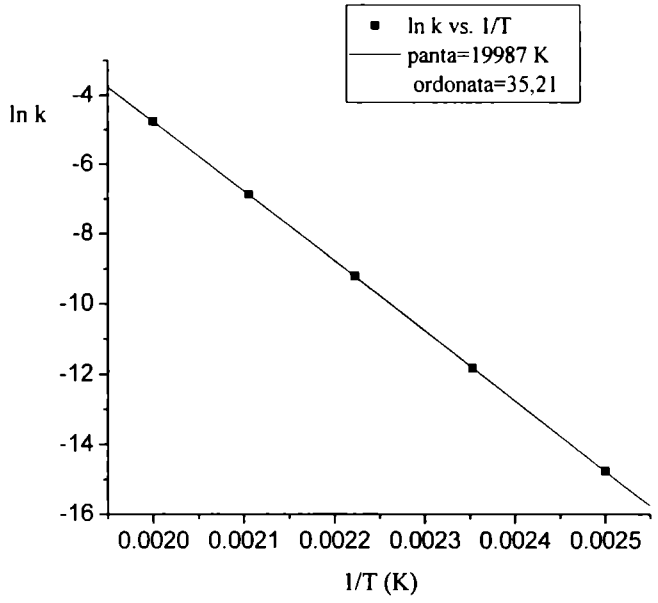
a. Se alcătuiește tabelul:

t(°C)	k(s^{-1})	T(K)	lg k	T^{-1}
127	$3.9*10^{-7}$	400	-12.46	$2.5*10^{-3}$
152	$7.3*10^{-6}$	425	-11.83	$2.35*10^{-3}$
177	$10.0*10^{-5}$	450	-9.21	$2.22*10^{-3}$
202	$10.4*10^{-4}$	475	-6.97	$2.10*10^{-3}$
227	$85.0*10^{-4}$	500	-4.77	$2.00*10^{-3}$

și se reprezintă grafic lg k vs. T^{-1} conform relației (IX.28), cînd se obține figura de mai jos, panta fiind aproximativ -20000 K iar ordonata la origine 35,21. Cum panta este dată de $\frac{-E_a}{R}$ rezultă că $E_a = 166280\ J \cdot mol^{-1}$ sau $E_a = 166{,}28\ kJ \cdot mol^{-1}$ iar cum ordonata la origine este ln A rezultă că factorul preexponențial este $A = 2 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$.

b. Calculul factorului preexponențial se face cu ecuația (IX.27) scrisă în forma $A = ke^{\frac{E_a}{RT}}$. Reprezentînd grafic rezultatele dinn tabelul de mai jos rezultă: $\overline{A} = 2 \cdot 10^{15}$.

T(K)	400	425	450	475	400
A(s^{-1})	$2.00*10^{15}$	$1.99*10^{15}$	$2.00*10^{15}$	$1.99*10^{15}$	$2.00*10^{15}$



Figură Exemplul 5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metoda analitică

O metodă analitică constă în rezolvarea sistemului scris pentru perechile $T_1, k_1)$ şi (T_2, k_2) prin intermediul ecuației (IX.27) în maniera următoare:

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln A - \dfrac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \dfrac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

Din diferența celor două ecuații de tip (IX.27) rezultă:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

sau:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(IX.29)}$$

din care se poate explicita energia de activare E_a:

$$E_a = R \frac{T_1 T_2 \ln \dfrac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} \qquad \text{(IX.30)}$$

iar apoi se determină factorul preexponențial A din oricare dintre ecuațiile sistemului.

Exemplul 6. Pentru reacția $A \rightarrow 2B$ s-a determinat constanta cinetică în funcție de temperatură, obținîndu-se rezultatele:

t(C)	127	227
$k(s^{-1})$	0.227	41.223

a. Să se calculeze energia de activare utilizînd metoda analitică.

b. Să se calculeze factorul preexponențial.

c. Să se calculeze constanta cinetică la 172^oC.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluția:

a. Conform relației (IX.30) se obține:

$$E_a = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2} = 8{,}314\frac{400 \cdot 500}{400 - 500}\ln\frac{0{,}277}{41{,}223} = 83185{,}5\ J \cdot mol^{-1} = 83{,}185\ kJ \cdot mol^{-1}$$

b. Factorul preexponențial se calculează cu formula $A = ke^{\frac{E_a}{RT}}$ obținîndu-se $A = 2{,}02 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$.

c. Pentru a calcula k la altă temperatură din intervalul în care constanta cinetică a fost studiată în funcție de temperatură se aplică relația Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = 2{,}02 \cdot 10^{10}e^{-\frac{83185{,}5}{8{,}314 \cdot 450}} = 4{,}457\ s^{-1}$$

Forma diferențială

Forma diferențială a ecuației Arrhenius se obține din ecuația (IX.28) prin diferențiere:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (IX.31)$$

de unde energia de activare este:

$$E_a = RT^2\frac{d\ln k}{dT} \qquad (IX.32)$$

semnificația fizică a energiei de activare, E_a, este de energie în exces pe care trebuie să o aibă moleculele de reactant față de energia medie a moleculelor de reactanți la o anumită temperatură, astfel încît ele să sufere reacția chimică.
Semnificația factorului preexponențial, A, este dată de fracția de ciocniri care au o energie cinetică mai mare decît E_a (adică au o energie suficientă) pentru a produce reacția.

Ecuația empirică Arrhenius arată că la o temperatură dată:

- cu cît E_a este mai mică cu atît k este mai mare (pentru un A dat) şi deci v este mai mare;
- cu cît A este mai mare cu atît k este mai mare (pentru un E_a dat) şi deci v este mai mare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.4 Bariera energetică chimică (Modelul Eyring)

Constanta cinetică k poate fi calculată în cadrul teoriei complexului activat care are şi avantajul de a furniza o imagine asupra mersului reacţiei chimice.

Desfăşurarea energetică a unei reacţii chimice este prezentată în coordonatele energie potenţială – coordonată de reacţie. În figura 3 este prezentat cazul cel mai simplu, generic al unei astfel de bariere energetice.

Calitativ:

- iniţial sunt prezenţi reactanţii A şi B; cînd reacţia se produce ei ajung în contact, se distorsionează reciproc şi încep să schimbe (să accepte sau/şi să cedeze) atomi; energia potenţială creşte pînă la un maximum, iar ansamblul de atomi care corespunde regiunii din jurul acestui maxim este denumit complex activat;
- după maxim, energia potenţială a sistemului scade, atomii se rearanjează în modul caracteristic produşilor C şi D;
- în punctul de maxim, ansamblul de atomi cu un anumit grad de structurare se numeşte stare de tranziţie;
- în principiu, starea de tranziţie aminteşte de reactanţi şi prefigurează produşii.

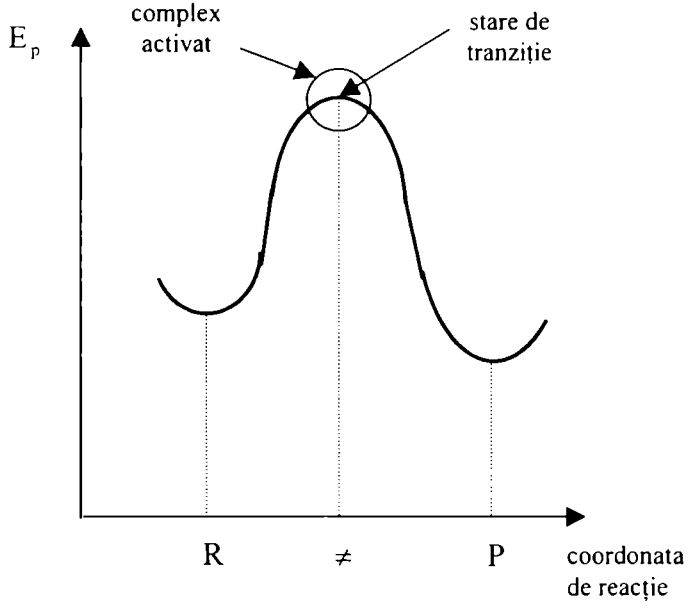


Figura 3. Bariera energetică a reacţiei chimice R ⇔ P pentru o reacţie exotermă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 7. Pentru reacția $2A + 2B \rightarrow D$ s-a găsit experimental legea de viteză următoare:

$$v = k_{obs}[A][B]^2$$

susținută de următorul mecanism:

$$A + 2B \xrightarrow{k_1} C$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} D$$

Comentați compoziția complexului activat și arătați în ce caz aceasta este consistentă cu mecanismul de reacție propus. Ce statut pare a avea C ?

Soluție:

Ordinele parțiale de reacție din legea de viteză experimentală indică compoziția complexului activat. Acesta conține o moleculă de A și două molecule de B.

Această compoziție este consistentă cu prima etapă a mecanismului de reacție propus, dacă aceasta este etapa determinantă de viteză. În plus, apare drept plauzibil ca C să fie un intermediar reactiv (de viață scurtă).

Cantitativ:

Revenind la bariera energetică din figura 3 dar detaliind-o din punct de vedere energetic pentru o reacție chimică generică $R \Leftrightarrow P$ (a se vedea figura 4), se pot găsi relațiile cantitative necesare pentru constantele cinetice în sens direct și în sens invers.

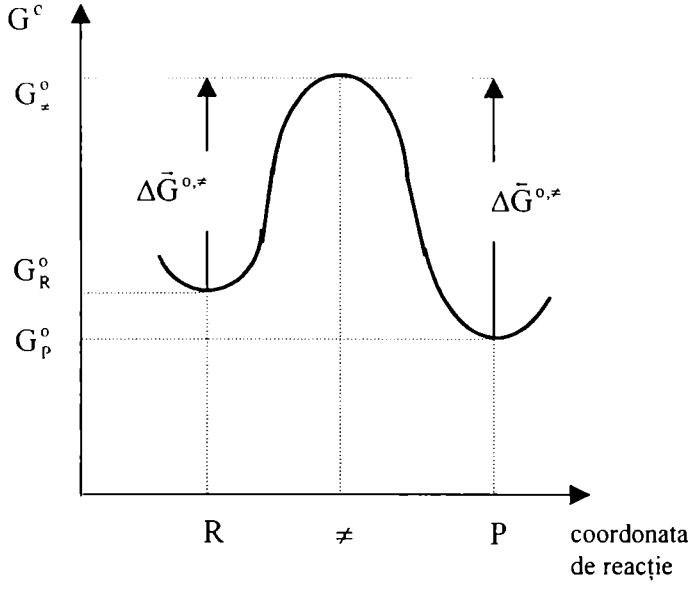


Figura 4. Bariera energetică a reacției chimice exoterme $R \Leftrightarrow P$. Energia potențială este dată de entalpia liberă (energia Gibbs).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia de activare în sens direct este definită de diferența dintre energia Gibbs a stării de tranziție și energia Gibbs a reactantului R:

$$\Delta\vec{G}^0_{\neq} = G^0_{\neq} - G^0_R \qquad \text{(IX.33)}$$

iar energia de activare în sens invers este definită de diferența dintre energia Gibbs a stării de tranziție și energia Gibbs a reactantului P:

$$\Delta\bar{G}^0_{\neq} = G^0_{\neq} - G^0_P \qquad \text{(IX.33')}$$

Evident diferența celor două energii de activare în sens direct și în sens invers este chiar efectul energetic al reacției chimice:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_P - G^\circ_R = \Delta\vec{G}^\circ_{\neq} - \Delta\bar{G}^\circ_{\neq} \qquad \text{(IX.34)}$$

Considerînd sensul direct și presupunînd că între reactantul R și starea de tranziție $\neq$ se instalează un echilibru (cînd următoarea condiție energetică trebuie îndeplinită $\mu_R = \mu_{\neq}$) iar transformarea stării de tranziție în produsul P decurge ca etapă determinantă de viteză (care decide astfel viteza întregii reacții $\vec{v} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}[\neq]$, k =constanta Boltzman, h =constanta Planck, $\vec{\kappa}$ =coeficientul de transmisie prin barierăîn sens direct):

$$\begin{aligned} &R \Leftrightarrow \neq \quad \text{(ech)} && \mu_R = \mu_{\neq} \\ &\neq \rightarrow P \quad \text{(edv)} && \vec{v} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}[\neq] \end{aligned} \qquad \text{(IX.35)}$$

Dezvoltînd condiția de egalitate a potențialelor chimice $\mu_R = \mu_{\neq}$, se obține:

$$\mu^\circ_R + RT\ln[R] = \mu^\circ_{\neq} + RT\ln[\neq] \qquad \text{(IX.36)}$$

din care rezultă expresia concentrației stării de tranziție:

$$[\neq] = [R]e^{\frac{\mu^\circ_R - \mu^\circ_{\neq}}{RT}} \qquad \text{(IX.37)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducînd această expresie în ecuația vitezei reacției $\vec{v} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}[\neq]$ se obține:

$$\vec{v} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}[R]e^{\frac{\mu_R^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}}$$
$$= \frac{kT}{h}\vec{\kappa}\, e^{\frac{\mu_R^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}}[R] = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}\, e^{-\frac{\Delta\vec{G}_{\neq}^0}{RT}}[R] \qquad \text{(IX.38)}$$
$$= \vec{k}[R]$$

unde expresia constantei cinetice în sens direct este dată de:

$$\vec{k} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}e^{\frac{\mu_R^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}} = \frac{kT}{h}\vec{\kappa}\, e^{-\frac{\Delta\vec{G}_{\neq}^0}{RT}} \qquad \text{(IX.39)}$$

Considerînd <u>sensul invers</u> şi presupunînd că între produsul P şi starea de tranziție $\neq$ se instalează un echilibru (cînd următoarea condiție energetică trebuie îndeplinită $\mu_P = \mu_{\neq}$), iar transformarea stării de tranziție în reactantul R decurge ca etapă determinantă de viteză (care decide astfel viteza întregii reacții $\bar{v} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}[\neq]$):

$$P \Leftrightarrow \neq \quad \text{(ech)} \qquad \mu_P = \mu_{\neq}$$
$$\neq \rightarrow R \quad \text{(edv)} \qquad \bar{v} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}[\neq] \qquad \text{(IX.35')}$$

Dezvoltînd condiția de egalitate a potențialelor chimice $\mu_P = \mu_{\neq}$ se obține:

$$\mu_P^0 + RT\ln[P] = \mu_{\neq}^0 + RT\ln[\neq] \qquad \text{(IX.36')}$$

din care rezultă expresia concentrației stării de tranziție:

$$[\neq] = [P]e^{\frac{\mu_P^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}} \qquad \text{(IX.37')}$$

Introducînd această expresie în ecuația vitezei reacției $\bar{v} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}[\neq]$, se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\bar{v} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}[P]e^{\frac{\mu_P^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}}$$

$$= \frac{kT}{h}\bar{\kappa}e^{\frac{\mu_P^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}}[P] = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}e^{-\frac{\Delta\bar{G}_{\neq}^0}{RT}} \qquad \text{(IX.38')}$$

$$= \bar{k}[P]$$

unde expresia constantei cinetice în sens direct este dată de:

$$\bar{k} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}\, e^{\frac{\mu_P^0 - \mu_{\neq}^0}{RT}} = \frac{kT}{h}\bar{\kappa}\, e^{-\frac{\Delta\bar{G}_{\neq}^0}{RT}} \qquad \text{(IX.39')}$$

Viteza globală a reacției chimice este definită prin relația:

$$v = \bar{v} - \bar{v}$$
$$= \bar{k}[R] - \bar{k}[P] \qquad \text{(IX.40)}$$

Cazul reacției $X_2 + Y_2 \Leftrightarrow 2XY$.

Pentru această reacție se pot propune două mecanisme prezentate în figura 5.

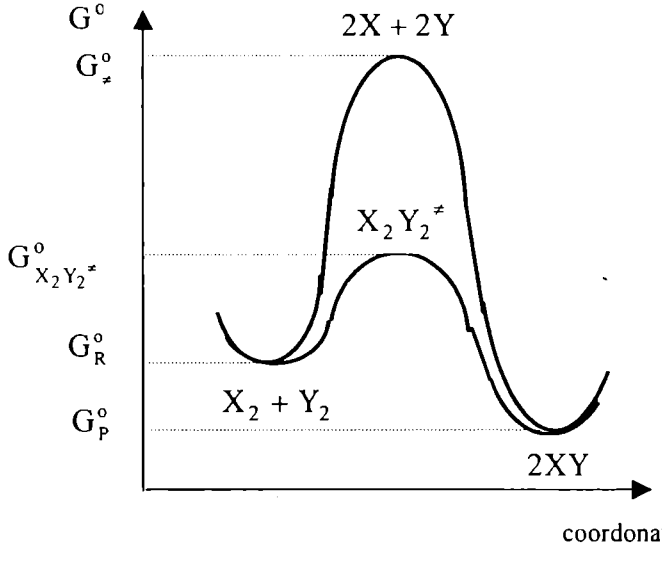


Figura 5. Cazul reacției $X_2 + Y_2 \Leftrightarrow 2XY$. Două mecanisme de reacție foarte diferite şi energii de activare foarte diferite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Primul presupune mai întîi ruperea celor două legături chimice din X_2 şi Y_2 conform reacţiilor $X_2 \Leftrightarrow 2X$ şi $Y_2 \Leftrightarrow 2Y$ ceea ce poate însemna un consum energetic între 400 şi 800 $kJ \cdot mol^{-1}$ care este mult mai mare decît energiile de activare situate în intervalul 100-300 $kJ \cdot mol^{-1}$. Al doilea presupune o stare de tranziţie care subsumează moleculele reactante şi în care ruperea legăturilor $X - X$ şi $Y - Y$ este întreţinută de formarea a două legături $X - Y$.

Observaţii:

1. Punerea în evidenţă a complexului activat prin observaţii spectroscopice nu a fost pînă de curînd posibilă, deoarece el este înalt reactiv cu timpi de viaţă sub 1 fs ($1f = 10^{-15}$ s).
2. Evident ΔG°, prin valoarea şi semnul lui, poate decide dacă o reacţie este sau nu reversibilă. Pentru ΔG° mic, apropiat de zero, $\Delta \bar{G}_a^\circ$ şi $\Delta \bar{G}_a^\circ$ sunt comparabile ca mărime şi deci reacţia este reversibilă deoarece ambele sensuri pot decurge (constantele cinetice fiind şi ele comparabile). Pentru ΔG° mare, $\Delta \bar{G}_a^\circ$ şi $\Delta \bar{G}_a^\circ$ nu sunt comparabile ca mărime şi deci reacţia este ireversibilă deoarece numai unul dintre cele două sensuri poate decurge, celălalt fiind practic interzis (constantele cinetice sunt extrem de diferite).
3. Pentru cazul reacţiei $X_2 + Y_2 \Leftrightarrow 2XY$, ΔG° fiind acelaşi pentru cele două variante propuse, înseamnă că este aleasă calea pentru care formarea complexului activat este mai economică.
4. Pe panta ascendentă sistemul acumulează energie (energia cinetică se transformă în energie potenţială) iar pe panta descendentă sistemul cedează energie (energia potenţială se transformă în energie cinetică).
5. Valoarea şi semnul lui ΔH° decid dacă sistemul se încălzeşte sau nu şi cu cît.
6. Durata ciocnirii (de la întîlnirea reactanţilor pînă la separarea produşilor) este de 10^{-10} s. Ca atare viteza efectivă a reacţiilor este limitată de frecvenţa ciocnirilor şi de raritatea ciocnirilor eficace şi prea puţin de durata actului de reacţie propriu-zis.
7. Pentru o reacţie de tipul $A + B \Leftrightarrow C$, complexul activat nu se descompune şi deci nu se eliberează energie cinetică. C se dezactivează prin ciocniri cu moleculele prezente (A, B sau C) sau cu peretele reactorului, şi nu de la sine.
8. Modelul prezentat poate fi uşor extins şi la reacţia de transfer de sarcină decurgînd la interfaţa electrodică (cinetică electrochimică).
9. Coordonata de reacţie este drumul de energie potenţială minimă pe care îl parcurge sistemul în trecerea sa de la reactanţi la produşi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL X.

LEGILE DE VITEZĂ INTEGRALE

Aplicarea metodei vitezelor inițiale ar putea să nu evidențieze corect legea de viteză în acele reacții chimice în care produșii de reacție apar în legea de viteză, așa cum s-a arătat de altfel în cazul sintezei HBr.

Un mod de a ajusta acest neajuns este de a utiliza legi de viteză exacte care prevăd concentrația unui reactant, în sens general, la orice moment de timp.

Legile de viteză sunt, de fapt, ecuații diferențiale care trebuie integrate pentru a găsi expresiile concentrațiilor în funcție de timp.

X.1 Reacția ireversibilă de ordinul I

Ecuația generală a reacției ireversibile de ordinul I este:

$$A \rightarrow \text{produși} \qquad (X.1)$$

iar exemple concrete sunt:

$$CH_3 - N = N - CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$CH_3 - O - CH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

Caracteristica esențială a reacției monomoleculare este că molecula de reactant A suferă reacția independent de prezența moleculelor rămase de reactanți, deoarece transformarea lui A depinde numai de starea internă a moleculelor de A. O astfel de reacție este evident spontană.

Se știe că viteza de reacție este dată de combinarea expresiilor (IX.7) și (IX.9) dar adaptate pentru o reacție ireversibilă de ordinul I:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (X.2)$$

Pentru a obține legea de viteză integrală trebuie integrată ecuația diferențială:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (X.3)$$

Din punct de vedere matematic, integrarea se face astfel:

- Se separă variabile:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \qquad (X.4)$$

- Se trece la integrare:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \qquad (X.5)$$

- Se stabilesc limitele de integrare ($[A]_0 = a$ este concentrația inițială a lui A iar x este diminuția de concentrație a lui A la momentul t ca urmare a desfășurării reacției ireversibile de ordinul I la momentul t):

$$t = o \qquad [A] = [A]_0 = a$$

$$t = t \qquad [A] = [A] = a - x$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \qquad (X.6)$$

(sau: $\int_0^x \frac{d(a-x)}{a-x} = -k \int_0^t dt$).

- Se trece la primitive:

(se știe însă că $\int \frac{dx}{x} = \ln x + c$ iar $\int dx = x + c$ unde, în cazul integralelor nedefinite, c este o constantă de integrare care trebuie calculată din diferite condiții inițiale; în cazul integralelor definite această constantă de integrare dispare).

$$\ln[A]\Big|_{[A]_0}^{[A]} = -kt\Big|_0^t \qquad (X.7)$$

(sau: $\ln(a-x)\Big|_0^x = -kt\Big|_0^t$).

- Se aplică formula Leibnitz-Newton:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - o) \qquad (X.8)$$

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt \qquad (X.9)$$

(sau: $\ln\frac{a-x}{a} = -kt$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuația (X.9) arată că reprezentarea $\ln\frac{[A]}{[A]_0}$ vs t (sau $\ln\frac{a-x}{a}$ vs. t) este o dreaptă care trece prin origine și are panta –k (figura 6). Unitatea pentru k este $\langle k \rangle = s^{-1}$ pentru că logaritmul natural este adimensional.

Legea de viteză integrală poate fi scrisă și în forma:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \qquad (X.10)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \qquad (X.11)$$

(sau: $a - x = ae^{-kt}$, $x = a(1 - e^{-kt})$ care arată că, pentru o reacție de ordinul I, concentrația reactantului scade exponențial în timp cu o viteză determinată de valoarea constantei cinetice k (cu cît k e mai mare cu atît viteza de scădere este mai mare).

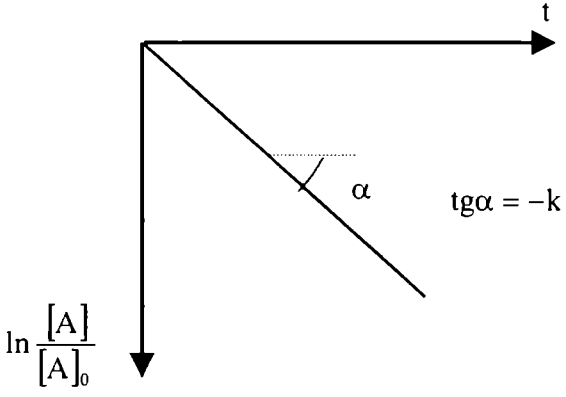


Figura 6. Dependența $\ln\frac{[A]}{[A]_0}$ vs t pentru o reacție ireversibilă de ordinul I este liniară.

O indicație extrem de elocventă asupra vitezei reacției de ordinul I este așa numitul timp de înjumătățire $t_{1/2}$. Acesta este timpul după care concentrația lui A scade la jumătate, adică de la $[A]_0$ la $\frac{1}{2}[A]_0$. Deci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln \frac{\frac{[A]_0}{2}}{[A]_0} = -kt_{1/2} \qquad (X.12)$$

de unde, după efectuarea algebrei necesare, se obține expresia timpului de înjumătățire:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \qquad (X.13)$$

şi, prin urmare, pentru o reacție de ordinul I timpul de înjumătățire este independent de concentrația inițială a lui A. O explicație imediată provine din faptul că o moleculă de A se transformă spontan fără să fie influențată de prezența celorlalte molecule de A.

Dacă la un moment t de desfăşurare a reacției de ordinul I concentrația lui A este [A], atunci aceasta se înjumătățeşte după exact timpul de înjumătățire dat de ecuația (X.13). Rezultă, de asemenea, că o reacție de ordinul I este cu atît mai rapidă cu cît timpul de înjumătățire este mai mic (daca k mare $\Rightarrow$ $t_{1/2}$ mic).

Exemplul 8. Pentru reacția $A \rightarrow B + C$ s-au găsit următoarele date experimentale:

t (h)	0	1	2	3	4	5
([B]+[C])(mM)	0	3,80	7,26	10,36	13,18	15,74

a. Cunoscînd concentrația inițială a lui A, $[A] = 10^{-2}M$, să se calculeze constanta cinetică a reacției.

b. Să se calculeze timpul de înjumătățire.

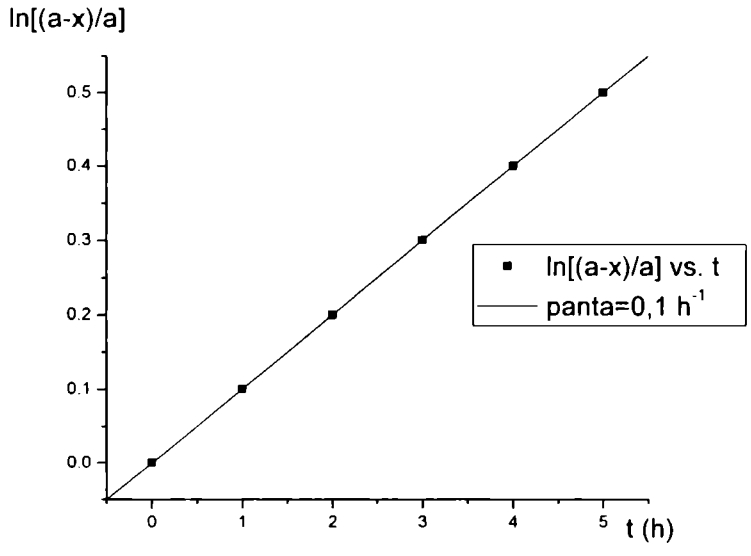
Soluție:

a. Ținînd cont de ecuația reacției chimice, rezultă că diminuția de concentrație este $x = \frac{[B]+[C]}{2}$. Se alcătuieşte tabelul de mai jos ținînd cont de relația (X.9) scrisă în forma $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$ sau $\ln \frac{a}{a-x} = kt$.

t (h)	0	1	2	3	4	5
x(mM)	0	1,90	3,63	5,18	6,59	7,87
$\frac{a}{a-x}$	1	1,105	1,222	1,349	1,491	1,649
$\ln \frac{a}{a-x}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se reprezintă grafic $\ln\frac{a}{a-x}$ vs. t obținîndu-se dreapta din figura de mai jos pentru care panta este $k = 0{,}1\ h^{-1}$.



Figură Exemplul 8.

b. Conform relației (X.13) timpul de înjumătățire este: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{0{,}1} = 6{,}93\ h^{-1}$, adică 6h55'48".

Exemplul 9. Să se determine valoarea constante cinetice pentru reacția $A \rightarrow 3B + C$ dacă s-au găsit următoarele date experimentale:

t (min)	0	10	15	25	35	50	65
([B]+[C])(mM)	0	9,68	13,60	20,00	24,84	30	33,40

iar concentrația inițială a lui A este $[A] = 10^{-2}M$.

Soluție:
Pentru reacția de ordinul I ireversibilă diminuția de concentrație este dată de ecuația:

$$x = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

iar pentru reacția $A \rightarrow 3B + C$ concentrația produşilor de reacție la orice $t > 0$ este:

$$[B] + [C] = 3[A]_0(1 - e^{-kt}) + [A]_0(1 - e^{-kt}) = 4[A]_0(1 - e^{-kt})$$

Pentru t_1 dacă $[B] + [C] = 4x_1$ atunci concentrația lui A este $[A] = a - x_1$.

Pentru t_2 dacă $[B] + [C] = 4x_2$ atunci concentrația lui A este $[A] = a - x_2$.

Conform fenomenologiei reacției ireversibile de ordinul I, timpul de înjumătățire se poate obține din datele experimentale ce ilustrează evoluția concentrației lui A din diferența a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$t_2 - t_1$ dacă între concentrațiile corespunzătoare există relația $a - x_1 = 2(a - x_2)$ care conduce la următoarea condiție între diminuțiile de concentrație x_1 și x_2: $a = 2x_2 - x_1$. Din tabelul următor:

t (min)	0	10	15	25	35	50	65
x (mM)	0	2,42	3,40	5,00	6,21	7,50	8,35

legătura demonstrată între cele două valori ale diminuției de concentrație este realizată cînd $x_1 = 5$ și $x_2 = 7{,}5$ ceea ce conduce la timpul de înjumătățire $t_{1/2} = t_2 - t_1 = 50 - 25 = 25$ min.

O altă expresie a legii de viteză integrale poate fi obținută dacă se folosește noțiunea de diminuție de concentrație sau cît a reacționat din A la un moment dat t:

$$t = o \qquad [A] = [A]_0 = a$$
$$t = t \qquad [A] = [A]_0 - x = a - x$$

și, prin urmare, se obține:

$$-kt = \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$
$$-kt = \ln \frac{[A]_0 - x}{[A]_0}$$
$$e^{-kt} = \frac{[A]_0 - x}{[A]_0}$$
$$x = [A]_0 (1 - e^{-kt}) \qquad (X.14)$$
$$\frac{dx}{dt} = [A]_0 \, k e^{-kt} \qquad (X.14')$$

(sau: $-kt = \ln \frac{a - x}{a}$, $e^{-kt} = \frac{a - x}{a}$, $x = a(1 - e^{-kt})$, $\frac{dx}{dt} = a k e^{-kt}$}

adică diminuția de concentrație x se micșorează pe măsură ce reacția de ordinul I se desfășoară; explicația imediată este că viteza de reacție, $\frac{dx}{dt} = a k e^{-kt}$ sau $\frac{dx}{dt} = [A]_0 \, k e^{-kt}$, scade în timp.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Diminuția de concentrație x mai dă o indicație privind concentrația de produs format la un moment dat. Astfel, pentru reacția de ordinul I de forma:

$$A \rightarrow 2B + C \qquad (X.15)$$

- dacă $x = [A]_0(1 - e^{-kt})$ e diminuția de concentrație a lui A, atunci concentrațiile lui B și C la momentul t sunt $2[A]_0(1 - e^{-kt})$ și respectiv $[A]_0 (1 - e^{-kt})$; dacă, evident, inițial concentrațiile de B și C au fost nule.
- dacă $x = [A]_0(1 - e^{-kt})$ e diminuția de concentrație a lui A, atunci concentrațiile lui B și C la momentul t sunt $b + 2[A]_0(1 - e^{-kt})$ și respectiv $c + [A]_0 (1 - e^{-kt})$; dacă, evident, inițial concentrațiile de B și C au fost b și respectiv c.

În legătură cu constanta cinetică a unei reacții de ordinul I, o semnificație deosebită are inversul ei care reprezintă timpul de viață al unei molecule:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k} \qquad (X.16)$$

această mărime dînd o indicație despre reactivitatea unei molecule:

- cu cît k este mai mare, cu atît $\bar{\tau}$ este mai mic, și deci A mai reactiv;
- cu cît k este mai mic cu atît $\bar{\tau}$ este mai mare, și deci A mai puțin reactiv.

X.2 Reacția reversibilă de ordinul I

Ecuația reacției chimice reversibile de ordinul I este:

$$A \underset{\bar{k}}{\overset{\bar{k}}{\rightleftharpoons}} B \qquad (X.1$$

atît reacția directă $(A \rightarrow B)$ cît și reacția inversă $(A \leftarrow B)$, fiind reacții elementare de ordinul I și care se desfășoară în apropiere de echilibru:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A \rightarrow B \qquad v = \vec{k}[A] \qquad (X.17')$$

$$A \leftarrow B \qquad v = \overleftarrow{k}[B] \qquad (X.17'')$$

Conform celor spuse rezultă următoarele:

- ♣ concentrația lui A scade ca urmare a desfășurării reacției directe cu viteza $v = \vec{k}[A]$, și crește ca urmare a desfășurării reacției inverse cu viteza $v = \overleftarrow{k}[B]$; viteza netă de variație a concentrației lui A este deci:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\vec{k}[A] + \overleftarrow{k}[B] \qquad (X.18)$$

- ♣ concentrația lui B crește ca urmare a desfășurării reacției directe cu viteza $v = \vec{k}[A]$ și scade ca urmare a desfășurării reacției inverse cu viteza $v = \overleftarrow{k}[B]$; viteza netă de variație a concentrației lui B este deci:

$$\frac{d[B]}{dt} = \vec{k}[A] - \overleftarrow{k}[B] \qquad (X.18')$$

Prin urmare, între cele două viteze de reacție există relația cunoscută (a se vedea definiția (IX.7) a vitezei de reacție):

$$\frac{1}{-1}\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{+1}\frac{d[B]}{dt} \qquad (X.19)$$

Fie că inițial concentrațiile lui A și B sunt a și b. La orice moment t ulterior concentrațiile sunt:

$$[A] = a - x \qquad [B] = b + x \qquad (X.20)$$

iar dacă diminuția de concentrație x:

- $x > 0$ atunci reacția se desfășoară net în sensul direct;
- $x < 0$ atunci reacția se desfășoară net în sensul invers.

Înlocuind în expresia variației de concentrație a lui A, se obține:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = -\vec{k}(a-x) + \overleftarrow{k}(b+x) \qquad (X.21)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau:

$$-\frac{dx}{dt} = -\vec{k}a + \vec{k}b + (\vec{k} + \bar{k})x \qquad (X.22)$$

sau:

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k}a - \vec{k}b - (\vec{k} + \bar{k})x \qquad (X.23)$$

sau:

$$\frac{dx}{dt} = (\vec{k} + \bar{k})\left(\frac{\vec{k}a - \vec{k}b}{\vec{k} + \bar{k}} - x\right) \qquad (X.24)$$

Introducînd notația:

$$\frac{\vec{k}a - \vec{k}b}{\vec{k} + \bar{k}} = L \qquad (X.25)$$

ecuația anterioară (X.24) devine:

$$\frac{dx}{dt} = (\vec{k} + \bar{k})(L - x) \qquad (X.26)$$

Pentru a integra ecuația (X.26) separăm variabilele:

$$\frac{dx}{L - x} = (\vec{k} + \bar{k})\,dt \qquad (X.27)$$

şi o integrăm între limitele 0 şi x pentru diminuția de concentrație şi 0 şi t pentru timp:

$$\int_0^x \frac{dx}{L - x} = (\vec{k} + \bar{k})\int_0^t dt \qquad (X.28)$$

(Pentru efectuarea integralei (X.28) se foloseşte procedura următoare:

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a}\int \frac{adx}{ax + b} = \frac{1}{a}\int \frac{d(ax + b)}{ax + b} = \frac{1}{a}\ln(ax + b) + c$$

cunoscută din cursul de matematică).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\ln(L-x)\Big|_0^x = (\vec{k}+\bar{k})t\Big|_0^t \qquad (X.29)$$

$$-\ln(L-x)+\ln L = (\vec{k}+\bar{k})\,(t-o) \qquad (X.30)$$

$$\ln\frac{L}{L-x} = (\vec{k}+\bar{k})\,t \qquad (X.31)$$

de unde rezultă suma celor două constante cinetice:

$$\vec{k}+\bar{k} = \frac{1}{t}\ln\frac{L}{L-x} \qquad (X.32)$$

Pentru a cunoaşte suma celor două constante cinetice trebuie cunoscută cantitatea:

$$L = \frac{\vec{k}a-\bar{k}b}{\vec{k}+\bar{k}} = \frac{\frac{\vec{k}}{\bar{k}}a-b}{\frac{\vec{k}}{\bar{k}}+1} = \frac{Ka-b}{K+1} \qquad (X.33)$$

unde:

$$K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} \qquad (X.34)$$

este însăşi constanta de echilibru a reacţiei reversibile de ordinul I.
Pentru a cunoaşte constanta de echilibru a reacţiei reversibile cu componente de ordinul I, trebuie să aplicăm condiţia:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \qquad (X.35)$$

specifică echilibrului cînd nici una dintre concentraţii nu mai variază. Prin urmare, variaţia concentraţiei lui A va fi zero la echilibru:

$$0 = -\vec{k}(a-x_{eq})+\bar{k}(b+x_{eq}) \qquad (X.36)$$

unde x_{eq} este numărul de moli de A care s-au transformat în B pană la echilibru. Ecuaţia anterioară conduce la expresia constantei de echilibru:

$$\vec{k}(a-x_{eq}) = \bar{k}(b+x_{eq}) \qquad (X.37)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{b + x_{eq}}{a - x_{eq}} \Rightarrow x_{eq} = \frac{Ka - b}{K + 1} \qquad (X.38)$$

Cunoscînd constanta de echilibru K, se poate calcula L:

$$L = \frac{Ka - b}{K + 1} = \frac{\dfrac{b + x_{eq}}{a - x_{eq}} a - b}{\dfrac{b + x_{eq}}{a - x_{eq}} + 1} = \frac{ab + ax_{eq} - ab + bx_{eq}}{b + x_{eq} + a - x_{eq}} = \frac{(a + b)x_{eq}}{a + b} = x_{eq} \quad (X.39)$$

şi prin urmare suma celor două constante de viteză dată de ecuația (X.32) devine:

$$\vec{k} + \bar{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} \qquad (X.40)$$

sau:

$$\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = (\vec{k} + \bar{k})t \qquad (X.41)$$

amintind astfel de legea de viteză integrală a reacției ireversibile de ordinul I.

În figura 7 este reprezentată grafic ecuația (X.41) în coordonate $\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}$ vs t.

Se obține o dreaptă ce trece prin origine şi are panta $(\vec{k} + \bar{k})$. Avînd suma şi raportul celor două constante cinetice, se rezolvă sistemul aferent obținîndu-se $\vec{k}$ şi $\bar{k}$.

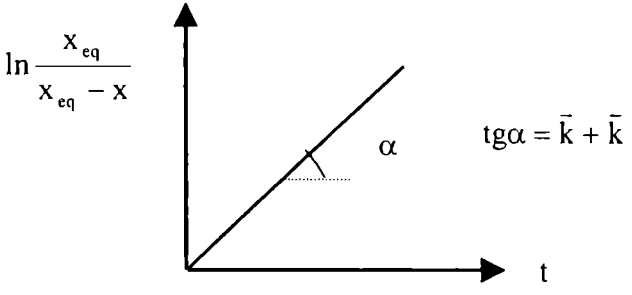


Figura 7. Reprezentarea $\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}$ vs t pentru reacție reversibilă de ordinul I este liniară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un exemplu de reacție reversibilă de ordinul I este conversia mutuală a izomerilor, ca de exemplu:

d-mentona ⇔ l-mentona

acid γ-hidroxibutiric ⇔ lactona corespunzatoare.

Iată expresiile celor două constante cinetice în sens direct şi în sens invers date prin intermediul sumei lor ($\vec{k} + \bar{k}$) calculată cu ecuația (X.40) sau obținută ca pantă a reprezentării $\ln\frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$ vs t şi raportului lor (K) calculat cu prima ecuație (X.38):

$$\vec{k} = \frac{K}{K+1}(\vec{k} + \bar{k})$$

$$\bar{k} = \frac{K}{K+1} = (\vec{k} + \bar{k})$$

Exemplul 10. Pentru o reacție de izomerizare:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

s-au obținut următoarele date experimentale ($[A]_0 = 30$ mM, $[B]_0 = 0$ mM):

t (min)	0	10	30	50	100	500	1000
x (mM)	0	2,78	7,25	10,55	15,54	19,99	20,00

Să se calculeze constantele cinetice.

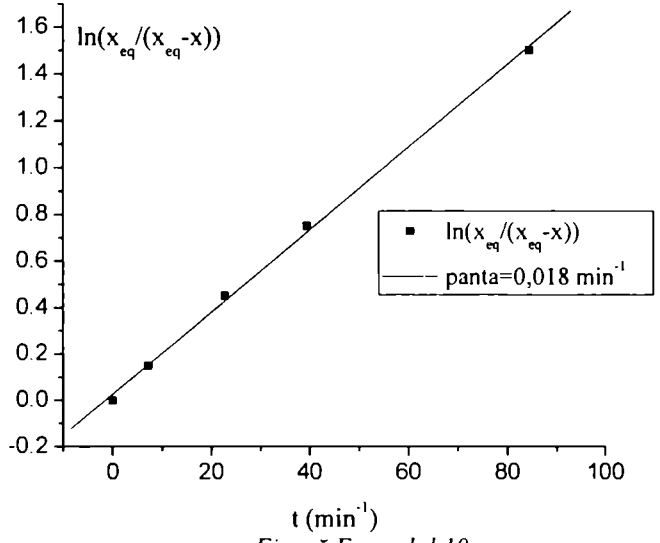
Soluție:

Din tabel se poate observa ca x_{eq}=20 mM. Din relația (X.38) scrisă în forma $K = \frac{b + x_{eq}}{a - x_{eq}}$ rezultă $K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}}$=2. Se alcătuieşte apoi tabelul:

t (min)	0	10	30	50	100	500	1000
x (mM)	0	2,78	7,25	10,55	15,54	19,99	20,00
$\frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$	1	1,16	1,57	2,12	4,48	2000	∞
$\ln\frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$	0	0,15	0,45	0,75	1,50	7,6	∞

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar din reprezentarea grafică $\ln\frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$ vs. t se obține o dreaptă de pantă $\vec{k}+\bar{k}=0{,}018\ min^{-1}$ (a se vedea figura de mai jos). Din rezolvarea sistemului format din ecuațiile $\vec{k}+\bar{k}=0{,}018\ min^{-1}$ și $\frac{\vec{k}}{\bar{k}}=2$ rezultă $\vec{k}=0{,}012\ min^{-1}$ și $\bar{k}=0{,}006\ min^{-1}$.



Figură Exemplul 10.

Completări:

Din ecuația (X.32) scrisă în forma:

$$\ln\frac{L}{L-x}=(\vec{k}+\bar{k})\,t \qquad (X.32)$$

se obține prin rezolvarea în diminuția de concentrația x:

$$\begin{aligned} x &= L(1-e^{-(\vec{k}+\bar{k})t}) \\ &= \frac{Ka-b}{K+1}(1-e^{-(\vec{k}+\bar{k})t}) \\ &= x_{eq}(1-e^{-(\vec{k}+\bar{k})t}) \end{aligned} \qquad (X.42)$$

legătura dintre diminuția de concentrație de la momentul t și cea de la echilibru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Evident, concentrațiile la momentul t sunt:

- pentru A:

$$\begin{aligned}[A] &= a - x \\ &= a - \frac{Ka - b}{K + 1} + \frac{Ka - b}{K + 1} e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} \\ &= \frac{a + b}{K + 1} + \frac{Ka - b}{K + 1} e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} \\ &= [A]_{eq} (a - [A]_{eq}) e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}\end{aligned} \tag{X.43}$$

deoarece:

$$\begin{aligned}[A]_{eq} &= a - x_{eq} \\ &= a - \frac{Ka - b}{K + 1} \\ &= \frac{a + b}{K + 1}\end{aligned} \tag{X.43'}$$

- pentru B:

$$\begin{aligned}[B] &= b + x \\ &= b + \frac{Ka - b}{K + 1} + \frac{Ka - b}{K + 1} e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} \\ &= \frac{K(a + b)}{K + 1} + \frac{Ka - b}{K + 1} e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} \\ &= [B]_{eq} - ([B]_{eq} - b) e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}\end{aligned} \tag{X.44}$$

deoarece:

$$\begin{aligned}[B]_{eq} &= b + x_{eq} \\ &= b + \frac{Ka - b}{K + 1} \\ &= \frac{K(a + b)}{K + 1}\end{aligned} \tag{X.44'}$$

Constanta de echilibru este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K = \frac{b + x_{eq}}{a - x_{eq}} = \frac{[B]_{eq}}{a + b - [B]_{eq}} = \frac{a + b - [A]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \qquad (X.45)$$

Alte expresii ale concentrațiilor la momentul t:

- pentru A:

$$\begin{aligned} [A] &= a - x \\ &= a - x_{eq}(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) = a - (a - [A]_{eq})(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) \\ &= a\, e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} + [A]_{eq}(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) \end{aligned} \qquad (X.46)$$

- pentru B:

$$\begin{aligned} [B] &= b + x \\ &= b + x_{eq}(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) = b + ([B]_{eq} - b)(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) \\ &= b\, e^{-(\vec{k}+\vec{k})t} + [B]_{eq}(1 - e^{-(\vec{k}+\vec{k})t}) \end{aligned} \qquad (X.47)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XI.

DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ DINTR-O CARACTERISTICĂ MOLECULARĂ CE ESTE PROPORȚIONALĂ CU CONCENTRAȚIA

Pentru a evalua constanta de viteză se poate folosi nu numai concentrația, ci orice caracteristică (presiunea, absorbanța pentru o anumită lungime de undă, rotația luminii polarizate) care variază proporțional cu concentrația.

Fie G o astfel de caracteristică proporțională cu concentrația şi fie G_I valoarea acestei caracteristici pentru concentrația 1 M a reactantului I.

XI.1 Reacția ireversibilă de ordinul I

Fie reacția ireversibilă de ordinul I:

$$A \rightarrow 2B + C \qquad \text{(XI.1)}$$

pentru care este valabilă următoarea ecuație:

$$\ln \frac{a - x}{a} = -kt \qquad \text{(XI.2)}$$

Valoarea caracteristicii G la orice moment t este:

$$G = G_A[A] + G_B[B] + G_C[C] \qquad \text{(XI.3)}$$

unde, dacă inițial concentrația lui A este a, iar celelalte sunt nule, concentrațiile curente sunt:

$$[A] = a - x \quad [B] = 2x \quad [C] = x \qquad \text{(XI.4)}$$

şi, prin urmare:

$$\begin{aligned} G &= G_A(a - x) + G_B 2x + G_C x \\ &= G_A a - (G_A + 2G_B - G_C)x \end{aligned} \qquad \text{(XI.5)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Evident, caracteristica G variază de la valoarea inițială $(t = 0, x = 0)$:

$$G_0 = G_A a \tag{XI.6}$$

pînă la valoarea finală $(t \to \infty, \quad x = a)$:

$$G_\infty = (2G_B + G_C)a \tag{XI.7}$$

Prin urmare, înlocuind G_A cu $\frac{G_0}{a}$ din ecuația (XI.6) și $2G_B + G_C$ cu $\frac{G_\infty}{a}$ din ecuația (XI.7) în ecuația (XI.5), avem:

$$\begin{aligned} G &= G_0 - (\frac{G_0}{a} - \frac{G_\infty}{a})x \\ &= G_0 - (G_0 - G_\infty)\frac{x}{a} \end{aligned} \tag{XI.8}$$

de unde rezultă:

$$G - G_0 = -(G_0 - G_\infty)\frac{x}{a} \tag{XI.9}$$

sau:

$$\frac{G - G_0}{G_0 - G_\infty} = \frac{-x}{a}$$

și încă (prin proporții derivate):

$$\frac{G - G_\infty}{G_0 - G_\infty} = \frac{a - x}{a} \tag{XI.10}$$

Înlocuind în expresia (XI.2) raportul de sub logaritmul natural prin expresia lui echivalentă dată de relația (XI.10) se obține forma următoare a dependenței constantei cinetice de evoluția în timp a caracteristicii moleculare G :

$$\ln\frac{G - G_\infty}{G_0 - G_\infty} = -kt \tag{XI.11}$$

și în continuare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln|G - G_\infty| = \ln|G_0 - G_\infty| - kt \qquad \text{(XI.12)}$$

Din reprezentarea grafică $\ln|G - G_\infty|$ vs t rezultă o dreaptă de panta –k.

XI.2 Reacția reversibilă de ordinul I

Pentru reacția reversibilă de ordinul I:

$$A \underset{\bar{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} B \qquad \text{(XI.13)}$$

pentru care este valabilă următoarea ecuație:

$$\ln\frac{x_{eq} - x}{x_{eq}} = (\vec{k} + \bar{k})t \qquad \text{(X.41)}$$

valoarea caracteristicii G la orice moment t este:

$$G = G_A[A] + G_B[B] \qquad \text{(XI.14)}$$

unde, dacă concentrațiile inițiale ale lui A şi B sunt a şi b respectiv, atunci:

$$[A] = a - x \quad [B] = b + x \qquad \text{(XI.15)}$$

şi deci:

$$G = G_A(a - x) + G_B(b + x) \qquad \text{(XI.16)}$$

Valoarea lui G la momentul inițial $(t = 0, \quad x = 0)$ este:

$$G_0 = G_A a + G_B b \qquad \text{(XI.17)}$$

iar la echilibru $(t = t_{eq}, x = x_{eq})$ este:

$$G_{eq} = G_A[A]_{eq} + G_B[B]_{eq} \qquad \text{(XI.18)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ținînd cont de expresiile pentru [A] (X.43) şi [B] (X.44) prin intermediul valorilor de echilibru, ecuația (XI.18) devine:

$$\begin{aligned} G &= G_A\{[A]_{eq} + (a - [A]_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})t}\} \\ &+ G_B\{[B]_{eq} + (b - [B]_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})t}\} \\ &= G_A[A]_{eq} + G_B[B]_{eq} \\ &+ (G_A a + G_B b)e^{-(\bar{k}+\bar{k})tt} - (G_A[A]_{eq} + G_B[B]_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})tt} \end{aligned} \qquad \text{(XI.19)}$$

în care suma primilor doi termeni este G_{eq}, prima paranteză este G_0 iar a doua paranteză este G_{eq}, şi deci:

$$G = G_{eq} + (G_0 - G_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})t} \qquad \text{(XI.20)}$$

sau:

$$G - G_{eq} = (G_0 - G_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})t} \qquad \text{(XI.20')}$$

sau:

$$\ln|G - G_{eq}| = \ln|G_0 - G_{eq}| - (\bar{k} + \bar{k})t \qquad \text{(XI.21)}$$

Reprezentînd grafic $\ln|G - G_{eq}|$ vs t, se obține o dreaptă de panta $-(\bar{k} + \bar{k})$.

Observație:

Un alt mod de a calcula expresia caracteristicii moleculare G este dat succint mai jos:

$$G = G_A[a - (a - [A]_{eq})(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})] + G_B[b - (b - [B]_{eq})(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})]$$

$$G = G_A[a - a + ae^{-(\bar{k}+\bar{k})t} + [A]_{eq}(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})] + G_B[b - b + be^{-(\bar{k}+\bar{k})t} + [B]_{eq}(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})]$$

$$G = (G_A a + G_B b)e^{-(\bar{k}+\bar{k})t} + (G_A[A]_{eq} + G_B[B]_{eq})(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})$$

$$G = G_0 e^{-(\bar{k}+\bar{k})t} + G_{eq}(1 - e^{-(\bar{k}+\bar{k})t})$$

$$G = G_{eq} + (G_0 - G_{eq})e^{-(\bar{k}+\bar{k})t}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XII.

REACȚII COMPLEXE

XII.1 Reacții concurente

Uneori reactanții pot da simultan cel puțin 2 reacții, (astfel de exemple sunt substituțiile electrofile ale omologilor și derivaților benzenului sau descompunerea cloratului de potasiu (în KCl și O_2 și în $KClO_4$ și KCl)). Astfel de reacții se numesc concurente sau paralele.
Fie cazul simplu de două reacții monomoleculare ireversibile concurente:

$$A \rightarrow B \qquad \text{(XII.1)}$$
$$A \rightarrow C \qquad \text{(XII.1')}$$

pentru care vitezele de reacție se scriu:

$$-\frac{d[A]_1}{dt} = k_1[A]; \quad -\frac{d(a-x_1)}{dt} = k_1(a-x_1); \quad \frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x) \qquad \text{(XII.2)}$$

$$-\frac{d[A]_2}{dt} = k_2[A]; \quad -\frac{d(a-x_2)}{dt} = k_2(a-x_2); \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x) \qquad \text{(XII.2')}$$

unde x_1 și x_2 sunt diminuțiile de concentrații ale lui A în reacția (XII.1) și în reacția (XII.1') sau concentrațiile de B și de C formate în urma desfășurării reacțiilor pînă la momentul t.
Evident suma $x = x_1 + x_2$ reprezintă diminuția totală de concentrație a lui A la momentul t ca urmare a desfășurării celor două reacții paralele:

$$x = x_1 + x_2 \qquad \text{(XII.3)}$$

Legătura dintre variațiile elementare ale diminuțiilor de concentrații este dată de ecuația:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \qquad \text{(XII.4)}$$

Prin urmare, introducînd în ecuația (XII.4) ultimele expresii (XII.2) și (XII.2') ale vitezelor de reacție ale reacțiilor paralele (XII.1) și (XII.1'), avem succesiv:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) \qquad \text{(XII.5)}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x) \qquad \text{(XII.6)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = (k_1 + k_2)\int_0^t dt \qquad \text{(XII.7)}$$

$$-\ln(a-x)\Big|_0^x = (k_1 + k_2)t\Big|_0^t dt \qquad \text{(XII.8)}$$

$$-\ln\frac{(a-x)}{a} = (k_1 + k_2)t \qquad \text{(XII.9)}$$

$$\ln\frac{(a-x)}{a} = (k_1 + k_2)t \qquad \text{(XII.10)}$$

Din ecuația (XII.10) se poate scrie expresia sumei celor două constante cinetice k_1 şi k_2:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \qquad \text{(XII.11)}$$

Pentru a găsi constantele k_1 şi k_2 mai trebuie o ecuație care se obține din raportul vitezelor de reacție (XII.2) şi (XII.2'):

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XII.12)}$$

Integrînd această ecuație diferențială avem succesiv:

$$\int_0^{x_1} dx_1 = \frac{k_1}{k_2}\int_0^{x_2} dx_2 \qquad \text{(XII.13)}$$

$$x_1\Big|_0^{x_1} = \frac{k_1}{k_2}x_2\Big|_0^{x_2} \qquad \text{(XII.14)}$$

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2}x_2 \qquad \text{(XII.15)}$$

şi în final raportul căutat dintre cele două constante cinetice:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XII.16)}$$

Cu ecuațiile (XII.11) și (XII.16) se alcătuiește un sistem ale cărui soluții sunt k_1 și k_2.

Observații:

1. Relația (XII.11) poate fi gîndită prin intermediul unei singure reacții monomoleculare de ordinul I, în care A se transformă în produși dar cu o constantă de viteză care este suma $k_1 + k_2$:

$$A \xrightarrow{k_1+k_2} B + C$$

2. În acest caz, diminuția de concentrație este $x = x_1 + x_2$.
3. Dacă A se transformă într-un B biologic activ dar și într-un C lipsit de interes, atunci se poate decide cantitatea și momentul administrării, astfel încît să aibă o acțiune eficientă.
   Iată succesiv procedura de calcul:
   - din ecuația (XII.16) se obține diminuția de concentrație x_1:

$$\frac{x_1}{x_1 + x_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$\frac{x_1}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$x = x_1 \frac{k_1 + k_2}{k_1} \qquad \text{(XII.17)}$$

   - în ecuația (XII.11) dar exprimînd timpul se înlocuiește diminuția totală de concentrație cu expresia sa (XII.17):

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{a}{a - x_1 \dfrac{k_1 + k_2}{k_1}} \qquad \text{(XII.18)}$$

   - din ecuația (XII.17) se explicitează diminuția de concentrația datorată desfășurării primei reacții (XII.1); avem succesiv:

$$\frac{a - x_1 \dfrac{k_1 + k_2}{k_1}}{a} = e^{-(k_1+k_2)t}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-x_1 \frac{k_1 + k_2}{k_1} = a(e^{-(k_1+k_2)t} - 1)$$

$$x_1 = a\frac{k_1}{k_1 + k_2} = a(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \qquad \text{(XII.19)}$$

Exemplul 11. Studiul cinetic al reacțiilor concurente ($[A]_0$=20mM)

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

a condus la următoarele date:

t (min)	0	10	20	30	40	50
[B] (mM)	0	3.45	6.01	7.91	9.32	10.36
[C] (mM)	0	1.73	3.01	3.96	4.66	5.18

Să se calculeze constantele cinetice k_1 și k_2.

Soluție

Pornind de la relația (XII.11) se poate exprima diminuția de concentrație x :

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

unde $x = [B] + [C]$, și $k = k_1 + k_2$

Se obțin rezultatele:

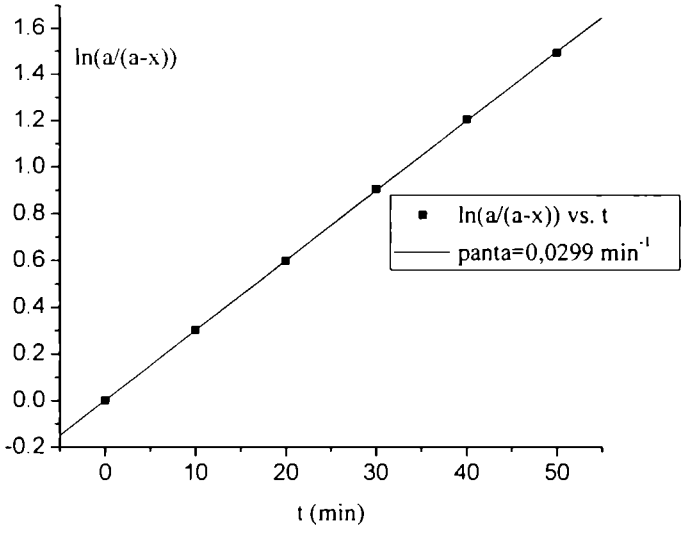
t (min)	0	10	20	30	40	50
x = [B] + [C]	0	5,18	9,02	11,87	13,98	15,54
$\frac{a}{a-x}$	1	1,35	1,82	2,47	3,33	4,44
$\ln\frac{a}{a-x}$	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5

Aplicînd relația (16), valabilă la orice timp t, se obține:

$$\frac{k_1}{k_2} = 2$$

Reprezentînd grafic, conform relației (XII.10), $\ln\frac{a}{a-x}$ vs. t se obține graficul următor a cărui pantă este $k = k_1 + k_2 = 3 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Figură Exemplul 11.

Rezolvînd sistemul format din ecuațiile $k_1 + k_2 = 3 \cdot 10^{-2}$ și $k_1 = 2k_2$ rezultă $k_1 = 2 \cdot 10^{-2}\,min^{-1}$ și $k_2 = 10^{-2}\,min^{-1}$.

XII.2 Reacții consecutive

Acestea sunt reacții care urmează una alteia (adică au etape intermediare) (astfel de exemple sunt hidroliza bazică a diesterilor proveniți din diacizi sau hidroliza acidă a esterului unui β-hidroxiacid și lactonizarea acestuia).

Fie cazul simplu de două reacții monomoleculare ireversibile consecutive:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad \text{(XII.20)}$$

și fie a concentrația speciei A la momentul inițial $t = 0$. La orice moment t ulterior concentrațiile speciilor implicate sunt:

$$[A] = a - x\,, \quad [B] = x - y\,, \quad [C] = y \qquad \text{(XII.21)}$$

dacă x e diminuția de concentrație a lui A în prima reacție (XII.21), iar y diminuția de concentrație a lui B în a doua reacție (XII.21).

Prima reacție fiind de ordinul întîi și ireversibilă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

este evident descrisă de ecuația de viteză și de ecuația ce exprimă concentrația momentană a lui A de mai jos:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \Rightarrow [A] = a - x = ae^{-k_1 t} \qquad \text{(XII.22)}$$

iar în ceea ce privește ecuația de viteză pentru B și concentrația momentană a lui B trebuie considerate atît prima reacție, prin care B se obține, cît și a doua reacție, prin care B se transformă:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \qquad \text{(XII.23)}$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1 ae^{-k_1 t} - k_2(x-y) \qquad \text{(XII.24)}$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = +k_2(x-y) = k_1 ae^{-k_1 t} \qquad \text{(XII.25)}$$

Integrarea ecuației (XII.25) se face introducînd mai întîi notația ajutătoare $x - y = z$ astfel încît ecuația (XII.25) devine:

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = k_1 a e^{-k_1 t} \Big| e^{-k_2 t} \qquad \text{(XII.26)}$$

o ecuație diferențială în variabila z și care se integrează prin metoda Euler:

- înmulțim cu $e^{+k_2 t}$:

$$\frac{dz}{dt} e^{+k_2 t} + k_2 z e^{+k_2 t} = k_1 a e^{+(k_2 - k_1)t} \qquad \text{(XII.27)}$$

- cum derivata lui $ze^{k_2 t}$ este $\frac{dz}{dt} e^{k_2 t} + k_2 z e^{k_2 t}$ rezultă că:

$$\frac{dz}{dt}(ze^{k_2 t}) = k_1 a e^{+(k_2 - k_1)t} \qquad \text{(XII.28)}$$

- se integrează între limitele de integrare 0 și t:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int_0^t d(ze^{k_2 t}) = k_1 a \int_0^t e^{+(k_2 - k_1)} dt \qquad \text{(XII.29)}$$

- deoarece în mod evident, la t=0 $\Rightarrow$ z=0, rezultă:

$$ze^{k_2 t}\Big|_0^t = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{+(k_2 - k_1)}\Big|_0^t \qquad \text{(XII.30)}$$

- aplicînd formula Leibnitz-Newton se obține succesiv:

$$ze^{k_2 t} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}(e^{(k_2 - k_1)t} - 1) \qquad \text{(XII.31)}$$

$$z = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad \text{(XII.32)}$$

şi revenind la notația $x - y = z$ se obține expresia concentrației lui B:

$$[B] = x - y = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad \text{(XII.33)}$$

Considerînd expresia:

$$y = x - (x - y)$$

se poate obține şi expresia concentrației lui C:

$$\begin{aligned}[C] = y &= x - a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ &= a(1 - e^{-k_1 t}) - a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ &= a(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2 t})\end{aligned} \qquad \text{(XII.34)}$$

descrisă de expresia simplificată:

$$[C] = (1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1})a \qquad \text{(XII.35)}$$

Prin urmare concentrațiile celor trei specii implicate în reacții sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[A] = ae^{-k_1 t}$$

$$[B] = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = a(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1})$$

iar evoluțiile lor în timp sunt prezentate în figura 8.

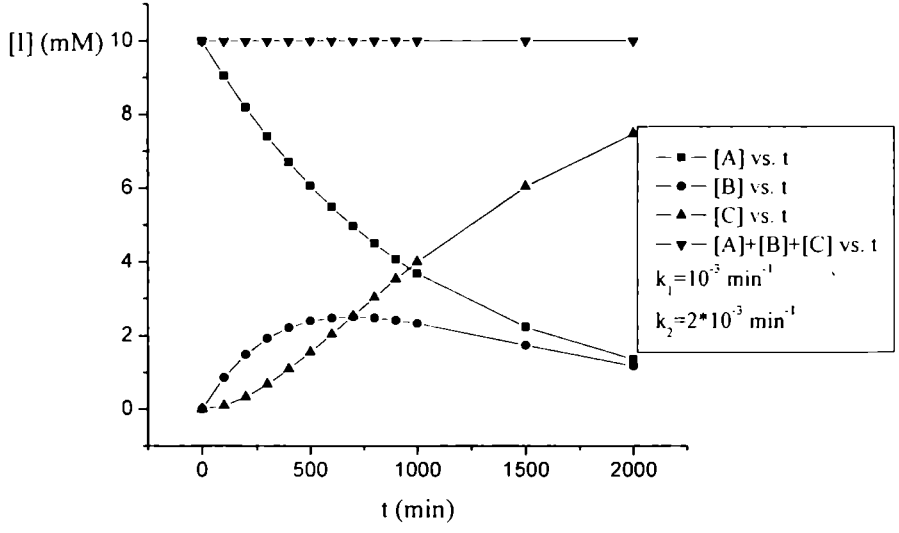


Figura 8. Evoluția în timp a concentrațiilor speciilor implicate în reacțiile consecutive (XII.20), descrise de ecuațiile (XII.22), (XII.33) şi (XII.35).

Observații:

1. Conform figurii 8, concentrația lui B creşte la începutul reacției deoarece la început $v_1 > v_2$ ($v_1 = k_1[A]$ iar $v_2 = k_2[B]$). Cum concentrația lui A scade iar concentrația lui B creşte, v_1 scade iar v_2 creşte. La un anumit moment de timp, t_{max}, cele două viteze devin egale $v_1 = v_2$ ($k_1[A] = k_2[B]$), după care concentrația lui A continuînd să scadă iar concentrația lui B continuînd să crească cele două viteze îşi inversează ordinea $v_1 < v_2$. Prin urmare concentrația lui B trece printr-un maxim pentru t_{max}. Două situații pot fi imaginate:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a. Dacă $k_1 << k_2$ şi dacă la orice t, $[B] << [A],[C]$, atunci B nu apare în ecuaţia stoichiometrică ce descrie transformarea lui A în C şi pentru B se poate scrie condiţia:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

care arată că după ce B a atins concentraţia sa maxim posibilă, aceasta rămîne constantă. În acest caz viteza de reacţie care este viteza de producere a lui C, devine:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = k_{obs}[A]$$

descriind astfel o cinetică de ordinul I în raport cu A, cinetică găsită şi experimental. Evident acum $v_1 = v_2$, ambele etape avansînd cu aceeaşi viteză comună v_1.

Aceasta este baza aproximaţiei stării staţionare sau cvasistaţionare.

b. Dacă $k_1 >> k_2$ şi dacă la orice t, $[B] \approx [A],[C]$, atunci transformarea lui A în C decurge prin cele două etape elementare care însă nu avansează cu aceeaşi viteză.

Pe durata de timp pentru care $[B] \approx [A]$ evident raportul celor două viteze este:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2[B]}{k_1[A]} << 1$$

astfel încît a doua etapă acţionează ca etapă determinantă de viteză deoarece ea încetineşte desfăşurarea întregului proces. Totuşi B nu se acumulează indefinit nici măcar pe durate inferioare duratei reacţiei. Explicaţia este că B se poate transforma şi invers în A, mecanismul fiind:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$B \xrightarrow{k_2} C$$

Acum evident:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$$

iar viteza de reacţie este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] = k_{obs}[A]$$

descriind tot o cinetică de ordinul I în raport cu A, cinetică găsită şi experimental.

2. Evident, în orice moment t, este adevărat că:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \qquad \text{(XII.36)}$$

$$a - x + x - y + y = c \qquad \text{(XII.36')}$$

3. Concentraţia lui [B] trece printr-un maxim pentru:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt} = 0 \qquad \text{(XII.37)}$$

ceea ce conduce la:

$$\frac{d[B]}{dt} = -a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}) = 0 \qquad \text{(XII.38)}$$

şi această condiţie are loc pentru

$$k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t} = 0 \qquad \text{(XII.39)}$$

adică pentru un timp de:

$$t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XII.40)}$$

Pentru un k_1 dat şi $k_1 > k_2$, dacă k_2 creşte atunci t creşte, şi deci concentraţia maximă a lui B se obţine mai tîrziu, şi deci randamentul este mai mare.

4. Concentraţia maximă a lui B se obţine introducînd $t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$ în expresia (XII.33) a concentraţiei lui B: $[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})[A]_0$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[B]_{max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-\frac{k_1}{k_1-k_2}\ln\frac{k_1}{k_2}} - e^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}\ln\frac{k_1}{k_2}})[A]_0$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{\ln(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_1}{k_2-k_1}}} - e^{\ln(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}})[A]_0$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}[(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_1}{k_1-k_2}} - (\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}][A]_0$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}[(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2-k_1}{k_1-k_2}} - 1][A]_0 \qquad \text{(IV.41)}$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}[(\frac{k_1}{k_2})^{-1} - 1][A]_0$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}(\frac{k_1}{k_2} - 1)[A]_0$$

$$= (\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_1-k_2}}[A]_0 = (\frac{k_2}{k_1})^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}[A]_0$$

5. Dacă A se transformă într-un compus B biologic activ, iar acesta într-un compus neînsemnat C, atunci concentrația maximă a lui B, $[B]_{max}$, se obține după un timp t_{max} și, prin urmare, se poate decide momentul administrării acestuia dacă B acționează chimic asupra unui alt compus responsabil de producerea durerii sau disfuncției.
6. Fie că prima etapă este etapă determinantă de viteză, adică $k_2 >> k_1$. Atunci $e^{-k_2 t} << e^{-k_1 t}$ și $k_2 - k_1 \cong k_2$. Prin urmare, pentru concentrația lui C se obține expresia:

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A]_0 \qquad \text{(XII.42)}$$

Imediat ce apare B, el suferă descompunere.

7. Fie că a doua etapă este etapă determinantă de viteză, adică $k_2 << k_1$. Atunci $e^{-k_1 t} << e^{-k_2 t}$ și $k_2 - k_1 \cong k_1$ Prin urmare, pentru concentrația lui C se obține expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[C] = (1 - e^{-k_2 t})[A]_0 \qquad \text{(XII.42')}$$

A se descompune imediat, dar B nu.

Exemplul 12. În reacțiile succesive $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, concentrațiile inițiale sunt $[A]_0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$, $[B]_0 = 0\ mol \cdot L^{-1}$ și $[C]_0 = 0\ mol \cdot L^{-1}$
Să se determine concentrațiile celor trei substanțe la 10 min de la începerea reacției, dacă:

a. $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ și $k_2 = 4 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

b. $k_1 = 4 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ și $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Soluție:

a. Concentrațiile la orice t pentru A, B și C sunt date de expresiile (XII.22), (XII.33) și (XII.35).

$$[A] = ae^{-k_1 t} = 1 \cdot e^{-2 \cdot 10^{-2} \cdot 60} = 0{,}3012\ M$$

$$[B] = a.\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 1\frac{2 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}}(e^{-2 \cdot 10^{-2} \cdot 60} - e^{-4 \cdot 10^{-3} \cdot 60})$$

$$= 1\frac{2}{0{,}4 - 2}(e^{-1{,}2} - e^{-0{,}24}) = -1{,}25(0{,}3012 - 0{,}7866) = 0{,}6068\ M$$

$$[C] = a(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}) = 1(1 + \frac{2 \cdot 10^{-2} e^{+2 \cdot 10^{-3} \cdot 60} - 4 \cdot 10^{-3} e^{-2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}}{4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}})$$

$$= 1 + \frac{10 \cdot 0{,}7866 - 2 \cdot 0{,}3012}{2 - 10} = 0{,}0921\ M$$

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

b. $[A] = 0{,}7866\ M$, $[B] = 0{,}1214\ M$, $[C] = 0{,}0921\ M$

XII.3 Aproximația stării staționare

În desfășurarea unei reacții chimice pot să apară intermediari. Aceştia sunt specii chimice ce apar în etapele mecanismului de reacție, dar nu apar în reacția chimică globală. Aceşti intermediari de reacție trebuie determinați şi, pentru aceasta, se folosește un arsenal destul de sofisticat de tehnici chimice şi fizico-chimice de identificare şi analiză.

În legătură cu intermediarii de reacție, aproximația stării staționare presupune că vitezele lor de variație sunt atît de mici încît pot fi neglijate (sau, altfel spus, concentrațiile intermediarilor sunt practic constante):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{d[\text{intermediar}]}{dt} = 0 \qquad \text{(XII.43)}$$

Aproximația stării staționare rezolvă mai rapid și mai ușor descrierea cinetică a reacțiilor chimice ale căror mecanisme de reacție au mai mult de două etape. În plus, conduce la rezultate mai simple și deci mai ușor de interpretat.

XII.3.1 Aplicarea aproximației stării staționare în cazul reacției consecutive A→B→C

Fie două reacții consecutive monomoleculare ireversibile:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad \text{(XII.20)}$$

$t = 0$	a	0	0
$t = t$	$a - x$	$x - y$	y

în care B este un intermediar reactiv și prin urmare:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{d(x-y)}{dt} = 0 \qquad \text{(XII.44)}$$

dar:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{sau} \quad \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \qquad \text{(XII.45)}$$

și deci:

$$k_1[A] - k_2[B] = 0 \qquad \text{sau} \qquad k_1(a-x) - k_2(x-y) = 0 \qquad \text{(XII.46)}$$

de unde rezultă:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] \qquad \text{sau} \qquad x - y = \frac{k_1}{k_2}(a-x) \qquad \text{(XII.47)}$$

Viteza de obținere a produsului C este prin urmare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \qquad \frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

$$= k_2 \frac{k_1}{k_2}[A] \quad \text{sau} \quad = k_2 \frac{k_1}{k_2}(a-x) \qquad \text{(XII.48)}$$

$$= k_1[A] \qquad = k_1(a-x)$$

de unde rezultă că C este format printr-o reacție monomoleculară ireversibilă a lui A, cu o constantă de viteza k_1, care este constanta de viteză a etapei determinante de viteză. Această etapă determinantă de viteză este A→B şi nu B→C, deoarece în aproximația stării staționare se presupune implicit că B este reactiv, adică $k_2 >> k_1$ şi deci $[B] << [A]$. În figura 9 sunt reprezentate evoluțiile celor trei concentrații în funcție de timp.

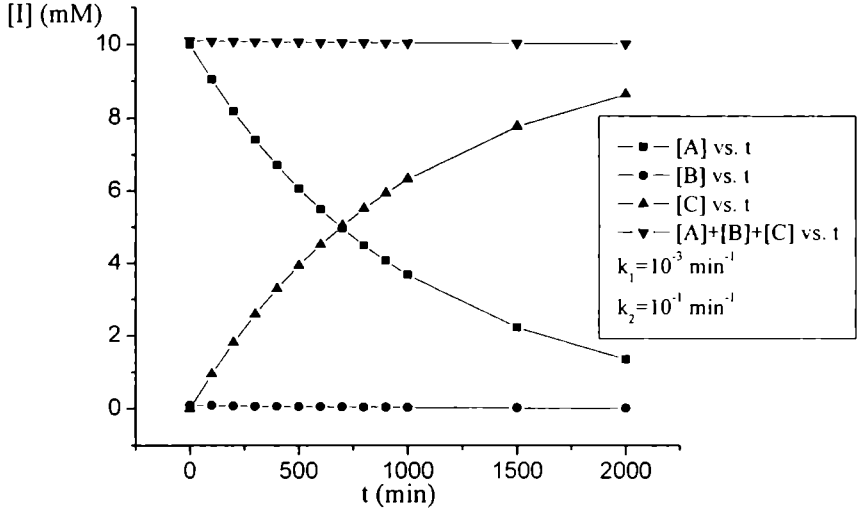


Figura 9. Evoluția în timp a concentrațiilor speciilor implicate în reacțiile consecutive (XII.20) tratate prin aproximația stării staționare, descrise de ecuațiile (XII.50), (XII.47) şi (XII.55).

Cum pentru specia chimică A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \qquad \text{(XII.49)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se obține soluția:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_2 t} \qquad \text{(XII.50)}$$

care arată scăderea în timp a concentrației lui A.
Folosind [A] în ecuația de viteză a lui C rezultă succesiv:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \qquad \text{(XII.51)}$$

$$\int_0^{[e]} d[C] = k_1 [A]_0 \int_0^t e^{-k_1 t} dt \qquad \text{(XII.52)}$$

$$[C]\Big|_0^{[C]} = -[A]_0 e^{-k_1 t}\Big|_0^t \qquad \text{(XII.53)}$$

$$[C] = -[A]_0 e^{-k_1 t} + [A_0] \qquad \text{(XII.54)}$$

şi în final:

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A_0] \qquad \text{(XII.55)}$$

deci concentrația lui C creşte în timp.

Studiul cinetic complet al reacțiilor consecutive (XII.20) conduce la expresia:

$$[C] = (1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1})[A]_0 \qquad \text{(XII.56)}$$

iar dacă se consideră faptul că prima etapă este etapă determinantă de viteză, adică:

$$k_1 << k_2$$

atunci:

$$k_2 - k_1 \cong k_2$$

$$k_1 e^{-k_2 t} << k_2 e^{-k_1 t}$$

şi concentrația lui C devine:

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A]_0 \qquad \text{(XII.57)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

obținîndu-se același rezultat ca și prin aproximația stării staționare.

Ecuația (XII.49) poate fi integrată și în forma:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \qquad -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \qquad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

$$\int_0^t \frac{dx}{a-x} = k_1 \int_0^t dt \qquad -\ln(a-x)\Big|_0^x = k_1 t\Big|_0^t$$

cînd se obține rezultatul (XII.50):

$$\ln\frac{a-x}{a} = -k_1 t \qquad \text{sau} \qquad a - x = ae^{-k_1 t}$$

Ecuația (XII.51) poate fi integrată și în forma:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} \qquad \int_0^y dy = k_1 a \int_0^t e^{-k_1 t} dt \qquad y\Big|_0^y = -ae^{-k_1 t}\Big|_0^t$$

cînd se obține rezultatul (XII.55):

$$y = a - e^{-k_1 t} + a \qquad y = (1 - e^{-k_1 t})a$$

Exemplul 13. Reacția dintre A și B_2 cu formare de AB decurge după o cinetică ce conduce la legea de viteză:

$$v = k_{obs}[A]^2[B_2]$$

Din date experimentale se știe că o substanță ca A_2 (în studiul I) sau ca AB_2 (în studiul II) a putut fi identificată deși este foarte reactivă. În fiecare dintre cele două studii:

a. Imaginați două mecanisme de reacție compatibile cu legea de viteză experimentală fiecare cu cîte două etape bimoleculare aplicînd aproximația de stare staționară.

b. Găsiți expresia lui k_{obs}. Considerați condiția $k_{-1} >> k_2$.

Soluție:

I. (studiul I)

a. Fie mecanismul:

$$A + B_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

$$A + AB_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$$

în care AB_2 are statut de intermediar de reacție aplicîndu-i-se aproximația de stare staționară:

$$\frac{d[AB_2]}{dt} = k_1[A][B_2] - k_{-1}[AB_2] - k_2[A][AB_2] = 0$$

și din care rezultă concentrația intermediarului de reacție:

$$[AB_2] = \frac{k_1[A][B_2]}{k_2[A] + k_{-1}}$$

Cum viteza de reacție este dată de expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$v = k_2[A][B_2]$$

înlocuind expresia obținută pentru concentrația $[AB_2]$, se obține:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B_2]}{k_2[A] + k_{-1}}$$

care se simplifică, ținînd cont de condiția impusă, la:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B_2]}{k_{-1}}$$

b. Prin identificarea legii de viteză experimentale, cu aceea teoretică se obține: $k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

II. (studiul II)

c. Fie mecanismul:

$$2A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2$$

$$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$$

în care A_2 are statut de intermediar de reacție aplicîndu-i-se aproximația de stare staționară:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A_2] - k_2[A_2][B_2] = 0$$

şi din care rezultă concentrația intermediarului de reacție:

$$[A_2] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[B_2] + k_{-1}}$$

Cum viteza de reacție este dată de expresia:

$$v = k_2[A_2][B_2]$$

înlocuind expresia obținută pentru concentrația $[AB_2]$, se obține:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B_2]}{k_2[B_2] + k_{-1}}$$

care se simplifică, ținînd cont de condiția impusă, la:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B_2]}{k_{-1}}$$

b. Prin identificarea legii de viteză experimentale, cea teoretică se obține: $k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XIII.

REACȚII CATALITICE

Cataliza reprezintă procesul de modificare a vitezei unei reacții chimice sub acțiunea unor substanțe care nu se modifică chimic în urma reacției. Aceste substanțe se numesc catalizatori.

Cantitatea de catalizator necesară pentru a modifica viteza de reacție este totdeauna foarte mică (uneori de ordinul a 10^{-8} mol $\cdot$ L^{-1}).

Catalizatorul participă în etapele intermediare ale mecanismului de reacție, fiind eliberat către sfîrșitul reacției într-o formă chimică neschimbată. De exemplu, adesea catalizatorii solizi își modifică, ca urmare a reacției chimice, starea de diviziune. De exemplu, MnO_2, care catalizează descompunerea $KClO_3$, se transformă după reacție într-o pudră fină.

Prin urmare, cataliza înseamnă o modificare în numărul și natura etapelor elementare ale unui mecanism de reacție, sub acțiunea unui catalizator. Mecanismul însuși de reacție este schimbat.

Un catalizator nu modifică poziția echilibrului chimic; el modifică de același număr de ori constantele de viteză în sens direct și în sens invers. Prin urmare, catalizatorul acționează asupra ambelor sensuri de reacție.

De obicei, un catalizator acționează asupra unui grup de reacții asemănătoare sau chiar asupra unei singure reacții. El prezintă astfel o anumită specificitate: de grup sau de reacție. Despre un catalizator nu se poate vorbi decît în legătura cu o anumită reacție sau grup de reacții.

$$CH_3CH_2OH \begin{array}{l} \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O \\ \xrightarrow[Cu]{} CH_3CHO + H_2 \end{array}$$

Atunci cînd însuși produsul de reacție acționează drept catalizator, procesul se numește autocataliză.

Dacă reactanții și catalizatorul se află într-o singură fază, atunci cataliza este omogenă, ea poate fi acidă sau bazică.

Dacă reactanții și catalizatorul sunt în stări de agregare diferite, atunci cataliza este eterogenă.

Exemplul 14. Presupunînd că energia de activare în prezența catalizatorului scade cu ΔE **atît în sens direct cît și în sens invers iar energiile de activare în absența catalizatorului sunt** $\bar{E}$ **și** $\bar{E}$ **să se justifice afirmația** "Un catalizator nu modifică poziția echilibrului chimic; el modifică de același număr de ori constantele de viteză în sens direct și în sens invers."

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:
În prezența catalizatorului:

- în sens direct constanta cinetică este: $\vec{k}_{cat} = Ae^{-\frac{\vec{E}-\Delta E}{RT}} = Ae^{-\frac{\vec{E}}{RT}}e^{\frac{\Delta E}{RT}} = \vec{k}e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ și prin urmare constanta cinetică $\vec{k}_{cat}$ a crescut de $e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ față de $\vec{k}$.
- în sens invers constanta cinetică este: $\overleftarrow{k}_{cat} = Ae^{-\frac{\overleftarrow{E}-\Delta E}{RT}} = Ae^{-\frac{\overleftarrow{E}}{RT}}e^{\frac{\Delta E}{RT}} = \overleftarrow{k}e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ și prin urmare constanta cinetică $\overleftarrow{k}_{cat}$ a crescut tot de $e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ față de $\overleftarrow{k}$.

XIII.1 Cataliza

Fie reacția chimică necatalizată a cărei barieră energetică chimică este prezentată în figura 10:

$$A + B \rightarrow C \qquad \text{(XIII.1)}$$

ce decurge prin mecanismul:

$$A + B \xrightarrow{\vec{k}_1} AB^{\neq} \xrightarrow{\vec{k}_2} C \qquad \text{(XIII.2)}$$

pentru care viteza de reacție este:

$$\vec{v} = \frac{d[C]}{dt} = \vec{k}_2[AB^{\neq}] \qquad \text{(XIII.3)}$$

unde aproximația stării staționare aplicată lui $AB^{\neq}$:

$$\frac{d[AB^{\neq}]}{dt} = \vec{k}_1[A][B] - \vec{k}_2[AB^{\neq}] = 0 \qquad \text{(XIII.4)}$$

conduce la următoarea expresie a concentrației lui $AB^{\neq}$:

$$[AB^{\neq}] = \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_2}[A][B] \qquad \text{(XIII.5)}$$

și, prin urmare, viteza de obținere a lui C este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\vec{v} = \frac{d[C]}{dt} = \vec{k}_1[A][B] \qquad \text{(XIII.6)}$$

$$\vec{k}_1 = A_1 e^{-\frac{\vec{E}_a}{RT}}$$

$$\vec{k}_2 > \vec{k}_1 \text{ deoarece } \vec{E}_{a,cat} < \vec{E}_a$$

$$\vec{k}_2 = A_2 e^{-\frac{\vec{E}_{a,cat}}{RT}}$$

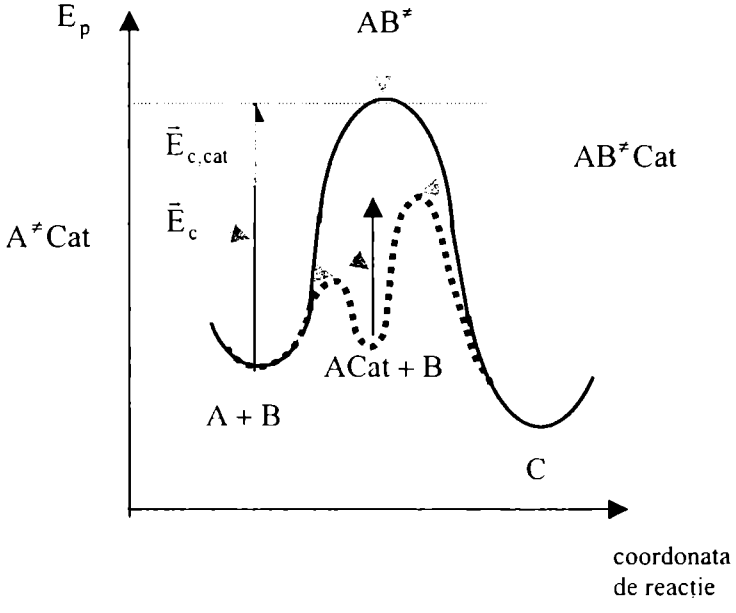


Figura 10. Diagramele energetice ale reacției necatalizate (XIII.1) şi catalizate (XIII.2).

După cum se observă $\Delta E_p = E_{p_C} - E_{p_{A+B}}$ rămîne neschimbat astfel încît caracteristicele termodinamice ale reacției nu se schimbă. Constanta termodinamică de echilibru rămîne aceeaşi iar compoziția chimică de echilibru a sistemului nu se modifică ci doar se atinge mai repede. Starea de echilibru se atinge mai repede deoarece catalizatorul modifică cu acelaşi factor constantele cinetice în ambele sensuri. Catalizatorul intervine cinetic modificînd mecanismul de reacție, în ambele sensuri ale reacției. El scade energia de activare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fie reacția chimică catalizată a cărei barieră energetică chimică este prezentată în figura 10:

$$A + B \xrightarrow{cat} C \qquad \text{(XIII.7)}$$

care decurge prin mecanismul:

$$A + Cat \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ACat \qquad \text{(XIII.8)}$$

$$ACat + B \xrightarrow{k_2} AB^{\neq}Cat \qquad \text{(XIII.8')}$$

$$AB^{\neq}Cat \xrightarrow{k_3} Cat + C \qquad \text{(XIII.8'')}$$

Viteza de reacție este:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_3[AB^{\neq}Cat] \qquad \text{(XIII.9)}$$

Aplicînd aproximația stării staționare pentru complexul activat $AB^{\neq}Cat$:

$$v = \frac{d[AB^{\neq}Cat]}{dt} = k_2[ACat][B] - k_3[AB^{\neq}Cat] = 0 \qquad \text{(XIII.10)}$$

se obține concentrația complexului activat $AB^{\neq}Cat$:

$$[AB^{\neq}Cat] = \frac{k_2}{k_3}[ACat][B] \qquad \text{(XIII.11)}$$

Aceeaşi aproximație a stării staționare aplicată lui $ACat$:

$$\frac{d[ACat]}{dt} = k_1[A][Cat] - k_{-1}[ACat] - k_2[ACat][B] = 0 \qquad \text{(XIII.12)}$$

conduce la concentrația complexului activat $ACat$:

$$[ACat] = \frac{k_1[A][Cat]}{k_{-1} + k_2[B]} \qquad \text{(XIII.13)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare viteza de reacție va fi:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[B]}[A][B][Cat] \qquad (XIII.14)$$

fiind direct proporțională cu concentrația catalizatorului.

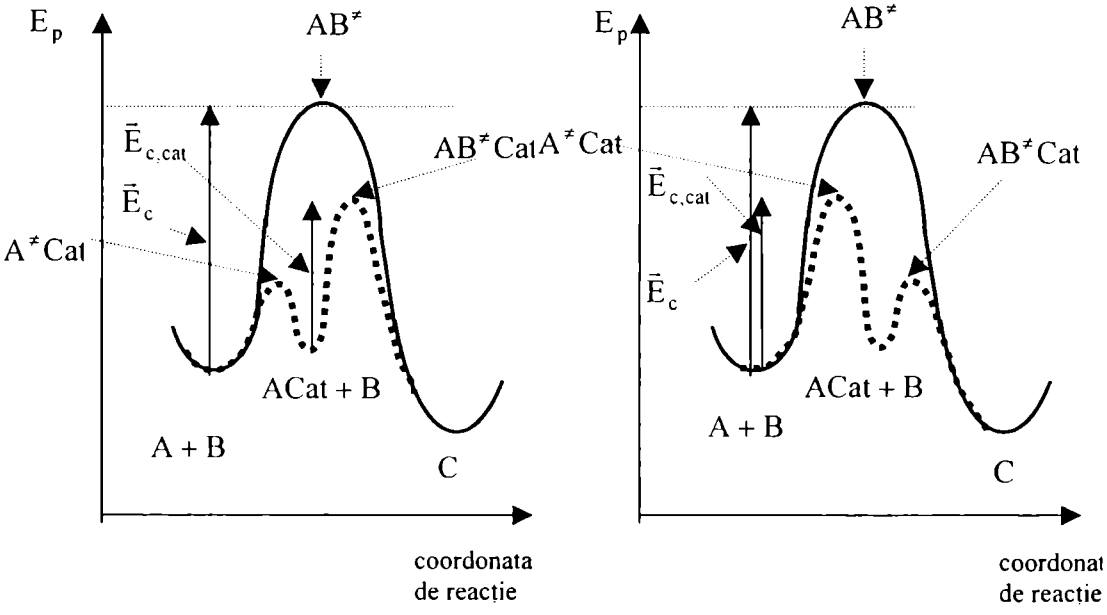


Figura 11. Diagramele energetice pentru reacția catalizată (XIII.2) în cazul unui intermediar a) Arrhenius adică timpuriu ($k_{-1} >> k_2[B]$) și b) van't Hoff adică tîrziu ($k_{-1} << k_2[B]$).

Două cazuri limită sunt interesante:

- dacă:

$$k_{-1} >> k_2[B] \qquad (XIII.15)$$

adică ACat se descompune mult mai ușor în reactanții din care a provenit decît conduce la formarea complexului activat (a se vedea figura 11 a), atunci:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][B][Cat] \qquad (XIII.16)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- dacă:

$$k_{-1} >> k_2[B] \qquad \text{(XIII.15')}$$

adică ACat mai uşor conduce la complexul activat $AB^{\neq}Cat$ decît se descompune la reactanţii din care a provenit (a se vedea figura 11 b), atunci:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][Cat] \qquad \text{(XIII.16')}$$

În primul caz intermediarul ACat se numeşte intermediar Arrhenius, iar în al doilea caz, intermediar van't Hoff. Intermediarul Arrhenius poate fi numit şi timpuriu. Intermediarul van't Hoff poate fi numit şi tîrziu.

Raportul celor două viteze este:

- pentru intermediarul Arrhenius:

$$\frac{v}{\bar{v}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}\bar{k}_1}[Cat] \qquad \text{(XIII.17)}$$

- pentru intermediarul van't Hoff:

$$\frac{v}{\bar{v}} = \frac{k_1}{\bar{k}_1}\frac{[Cat]}{[B]} \qquad \text{(XIII.17')}$$

XIII.2 Autocataliză

Fie reacţia autocatalitică:

$$A \rightarrow P \qquad \text{(XIII.18)}$$

pentru care legea de viteză este:

$$v = k[A][P] \qquad \text{(XIII.19)}$$

diminuţia de concentraţie fiind x, concentraţia iniţială a lui A este a iar a lui P este p.

Legea de viteză este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][P] \qquad \text{(XIII.20)}$$

sau:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(p+x) \qquad \text{(XIII.21)}$$

şi ea poate fi integrată după cum urmează:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(p+x) \qquad \text{(XIII.22)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(p+x)} = k\int_0^t dt \qquad \text{(XIII.23)}$$

unde se foloseşte identitatea:

$$\frac{1}{(a-x)(p+x)} = \frac{1}{a+p}\left(\frac{1}{a-x} + \frac{1}{p+x}\right)$$

$$\frac{1}{a+p}\left(-\ln(a-x)\Big|_0^x + \ln(p+x)\Big|_0^x\right) = kt\Big|_0^t \qquad \text{(XIII.24)}$$

$$\frac{1}{a+p}\left(\ln\frac{a}{(a-x)} + \ln\frac{(p+x)}{p}\right) = kt \qquad \text{(XIII.25)}$$

$$\frac{a(p+x)}{p(a-x)} = e^{(a+p)kt} \qquad \text{(XIII.26)}$$

din care se poate obţine expresia diminuţiei de concentraţie x:

$$x = pa\frac{e^{(a+p)kt} - 1}{a + pe^{(a+p)kt}} \qquad \text{(XIII.27)}$$

care poate fi comparată cu expresia diminuţiei de concentraţie pentru reacţia necatalizată:

$$x = a\frac{e^{kt} - 1}{e^{kt}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprezentarea grafică $\frac{x}{p}$ vs $(a + p)kt$ (a se vedea figura 12) arată că inițial viteza de reacție este lentă (deoarece este prea puțin produs de reacție P), apoi este rapidă (deoarece există P suficient dar și A) și în final este mică (deoarece, deși există P, nu mai există suficient A care este aproape consumat).

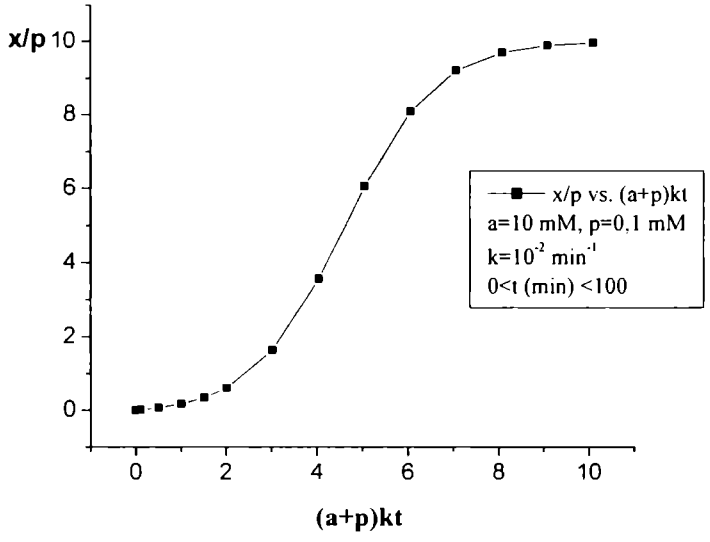


Figura 12. Dependența $\frac{x}{p}$ vs $(a + p)kt$ pentru reacția autocatalitică (XIII.18).

O consecință a autocatalizei o reprezintă posibilitatea de a varia concentrațiile reactanților, intermediarilor și produșilor, periodic, fie în spațiu, fie în timp. Se manifestă o oscilație chimică, iar autocataliza joacă rolul de conexiune inversă pozitivă.

Reacțiile oscilante sunt implicate în natura vie, unde joacă deseori un rol crucial. Astfel, reacțiile oscilante mențin ritmul cardiac, apar în ciclul glicolitic (în care se folosește o moleculă de glucoză pentru a produce prin reacții catalizate enzimatic și implicînd ATP-ul, două molecule de ATP. Ca urmare, toți participanții dintr-un lanț metabolic oscilează în aceleași condiții, cu aceeași frecvență, dar cu defazaje diferite).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie:

1. N. Emanuel. D. Knorre; **Cinétique chimique**; MIR, Moscou, 1974;
2. G. M. Panchenkov, V. P. Lebedev, **Chemical Kinetics and Catalysis**; MIR, Moscow, 1976;
3. P. W. Atkins, **Tratat de chimie fizică**, Editura Tehnică, 1996;
4. I.G. Murgulescu, E. Segal; **Cinetica stărilor de agregare şi cinetica chimică**; Editura IPB, 1975;
5. D. Oancea, C. Podină, A. M. Oancea; **Chimie, principii şi aplicații**; Editura All, 1998.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA IV

ELECTROCHIMIE

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XIV

REACȚIA DE ELECTROD ȘI ELECTRODUL

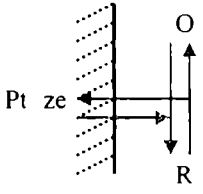
XIV.1 Reacția chimică redox și reacția de electrod

XIV.1.1 Comparație

Reacția chimică redox (sau de oxido-reducere):

$$R_1 + O_2 \Leftrightarrow O_1 + R_2 \qquad \text{(XIV.1)}$$

care se desfășoară în volumul unei faze electrolitice și reacția de electrod:



$$O + ze^- \rightleftharpoons R \qquad \text{(XIV.2)}$$

Figura 1. Reacția de electrod eveniment eterogen.

care se desfășoară la interfața electrod/electrolit (pe suprafața unui metal inert, ca de exemplu platina) între oxidantul sau forma oxidată, O, și reducătorul sau forma redusă, R, (totdeauna reacția de electrod trebuie să fie scrisă în sensul reducerii) au trăsăturile distinctive următoare:

-din punct de vedere termodinamic:

efectul energetic al reacției chimice redox (XIV.1) se manifestă preponderent sub formă de efect termic (de căldură) și nu de energie electrică, în timp ce, pentru reacția de electrod (XIV.2) se manifestă în funcție de natura celulei electrochimice în cauză;

-din punct de vedere cinetic:

energia de activare a reacției chimice redox (XIV.1) este o funcție de natura particulelor reactante, în timp ce, pentru reacția de electrod (XIV.2), este o funcție nu numai de natura particulelor reactante ci, de asemenea, de natura electrodului (datorită proprietăților sale catalitice) și de cîmpul electric generat la interfața electrod/electrolit (care la rîndul său este o funcție de potențialul de electrod).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacția chimică redox (XIV.1) are particularitățile următoare:

- este necesar să existe o "ciocnire" între particulele reactante (ele se apropie una de alta atît de mult încît un transfer de electron să fie posibil); trebuie îndeplinite simultan condițiile energetică și sterică (de orientare);
- parcurs electronului este foarte scurt, de dimensiunile particulelor reactante; deplasării electronului i se poate asocia un curent electric negativ;
- ciocnirile (și în consecință transferurile de electroni) se produc în toate direcțiile spațiului cu egală probabilitate, ele avînd un caracter haotic, dezordonat; prin urmare curentul însumat pe toate direcțiile spațiului este nul.

Particularitățile descrise sunt la originea faptului că efectele energetice ale proceselor chimice se manifestă sub formă de căldură.

Reacția de electrod (XIV.2) are particularitățile următoare:

- ciocnirile între particulele reactante sunt înlocuite de "ciocnirea" uneia dintre speciile participante la această reacție cu electrodul; parcursul electronului este suficient de lung și, în consecință, în procesele de electrod transferul electronilor de la o entitate la alta se efectuează urmînd o traictorie suficient de lungă (particulele reactante nu trebuie să fie în contact direct una cu alta);
- transferul de electron decurge, în general, unidirecțional, adică electronii sunt pierduți de R_1 pentru a fi cedați lui O_2, urmînd o traictorie care este aceeași pentru toți;
- deoarece transferul de electroni este unidirecțional pentru toți electronii rezultă că însumarea tuturor transferurilor de electroni poate să aibă ca rezultat un curent nenul.

XIV.1.2 Transformarea reacției chimice redox în reacții de electrod

Pentru a realiza această transformare (a se vedea figura 2):

- entitățile reactante R_1 și O_2 sunt separate din punct de vedere spațial; fiecare sistem redox O_1/R_1 și O_2/R_2 se va găsi în compartimente diferite pentru a evita ciocnirea lor directă;
- între cele două soluții, soluția de R_1 și soluția de O_2 este interpusă o punte de sare; ionii rezultați prin dizolvare și disociere electrolitică asigurînd circulația curentului electric; puntea de sare conține o soluție concentrată a unui electrolit tare ai cărui cationi și anioni au

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mobilități foarte apropiate: pe de o parte electrolitul, prin ionii săi, asigură trecerea/circulația curentului electric şi, pe de altă parte, prin condiția de mobilități puțin diferite unele de altele, asigură un potențialul de difuziune minim;

- în fiecare compartiment este introdus un electrod adecvat care împreună cu soluția electrolitică generează interfața electrodică; soluția electrolitică conține specia electroactivă, adică specia care reacționează la interfața electrodică;
- între cei doi electrozi se folosesc conductori metalici care asigură circulația curentului electric; există, de asemenea, aparate electronice adecvate tehnicii electrochimice utilizate pentru studiul reacției de electrod; acesta este circuitul exterior.

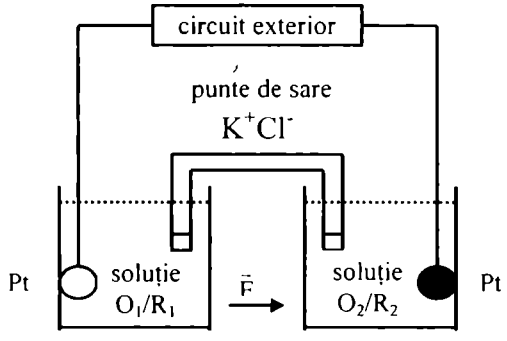


Figura 2. Celula electrochimică tip cu doi electrozi de lucru.

Trecerea unui curent de intensitate I este asigurat:

- prin deplasarea electronilor în conductorii metalici;
- prin deplasarea ionilor în soluția electrolitică; în puntea de sare anionii Cl^- circulă în acelaşi sens ca şi electronii (cele două particule având aceeaşi sarcină electrică), iar cationii K^+ circulă în sensul invers (fenomenul de migrare a ionilor care se produce sub acțiunea cîmpului electric);
- prin schimbul, la interfața metal/electrolit, al electronilor e^- între metal şi anumite specii din soluția electrolitică: acest schimb caracterizează ceea ce se numeşte o reacție de electrod:

$$O + ze^- \rightleftharpoons R \qquad \text{(XIV.2)}$$

* reducere în sensul direct;
* oxidare în sensul invers.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste reacții de electrod constau deci în schimbul de electroni între cele două specii O și R (existente în soluția electrolitică) grație intervenției electrodului de Pt prin electronii săi liberi (aparținînd așa-numitului "gaz electronic"). Electronul nu poate fi schimbat direct, într-un sens net, între speciile O și R aparținînd aceluiași cuplu redox. Trebuie să există un alt sistem care poate ceda sau accepta electroni. Pentru reacția chimică redox acest alt sistem este tot un cuplu redox dar altul; pentru reacția de electrod acest alt sistem este chiar electrodul aflat sub acțiunea unui cîmp electric adecvat la interfața metal/electrolit (sau a unei supratensiuni adecvate).

XIV.1.3 Termodinamica reacției globale $R_1+O_2 \Leftrightarrow R_1+O_2$

Reacția (chimică redox) globală, totală:

$$R_1 + O_2 \Leftrightarrow O_1 + R_2 \qquad \text{(XIV.1)}$$

poate să se desfășoare fie în volumul unei faze electrolitice ca o reacție chimică redox obișnuită, fie într-o celulă electrochimică care este sediul acestei reacții.

Este posibil să se scrie această reacție (XIV.1) ca suma algebrică a două reacții individuale, parțiale (XIV.1') și (XIV.1'') (cu condiția ca suma lor algebrică să satisfacă ecuația reacției (chimice redox) globale):

$$O_1 + ze^- \Leftrightarrow R_1 \qquad \Delta G_1 = -zFE_1 \qquad \text{(XIV.1')}$$

$$O_2 + ze^- \Leftrightarrow R_2 \qquad \Delta G_2 = -zFE_2 \qquad \text{(XIV.1'')}$$

caracterizate prin entalpiile libere respective și prin potențialele de electrod respective dacă aceste două cupluri redox pot reacționa unul cu altul.

Prin urmare pentru reacția (chimică redox) globală care se desfășoară în sensul direct (de la stînga la dreapta) entalpia liberă Gibbs se calculează după cum urmează:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -\Delta G_1 + \Delta G_2 \\ &= -zF(E_2 - E_1) \\ &= -zFE_{cel} \end{aligned} \qquad \text{(XIV.3)}$$

unde:

$$E_{cel} = E_2 - E_1 \qquad \text{(XIV.4)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi ea corespunde reducerii lui O_2 şi oxidării lui R_1 dacă $\Delta G<0$ sau $E_{cel}>0$ (deci $E_2>E_1$). Prin urmare cuplul redox 1 (O_1/R_1) reduce cuplul redox 2 (O_2/R_2) sau, altfel spus, cuplul redox 2 (O_2/R_2) oxidează cuplul redox 1 (O_1/R_1). Deci cuplul având potențialul de electrod mai pozitiv reacționează ca oxidant iar cuplul având potențialul redox mai negativ reacționează ca reducător.

Exemplul 1. Cunoscînd potențialele standard de electrod ale cuplurilor redox Fe^{3+}/Fe^{2+}, $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ V **şi** Fe^{3+}/Fe, $E^o_{Fe^{3+}/Fe} = -0{,}036$ **să se calculeze potențialul standard al cuplului redox** Fe^{2+}/Fe.

Soluție:

Se scriu reacțiile de electrod şi expresiile aferente ale mărimilor ΔG^o date de $\Delta G^o = -zFE^o$ pentru cuplurile redox Fe^{3+}/Fe^{2+} şi Fe^{3+}/Fe:

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} \qquad \Delta G^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -1FE^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$Fe^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Fe \qquad \Delta G^o_{Fe^{3+}/Fe} = -3FE^o_{Fe^{3+}/Fe}$$

Se scrie reacția de electrod şi expresia mărimii ΔG^o pentru reacția de interes (al cărei potențial standard nu este cunoscut):

$$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe \qquad \Delta G^o_{Fe^{2+}/Fe} = -2FE^o_{Fe^{2+}/Fe}$$

Se observă, conform legii Hess, că $\Delta G^o_{Fe^{2+}/Fe} = \Delta G^o_{Fe^{3+}/Fe} - \Delta G^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$. Înlocuind prin semnificațiile în potențiale standard se obține $-2FE^o_{Fe^{2+}/Fe} = -3FE^o_{Fe^{3+}/Fe} + 1FE^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ şi apoi $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = \dfrac{3E^o_{Fe^{3+}/Fe} - 1E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = -0{,}440$ V.

Prevederea sensului de desfăşurare a unei reacții redox. Se poate, de asemenea, prevedea sensul de desfăşurare al unei reacții redox cu condiția de a cunoaşte potențialele de electrod pentru reacțiile individuale (sau potențialele standard şi activitățile sau potențialele normale şi concentrațiile) şi apoi de a se aplica legea Nernst (XIV.5):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} = E^{\circ'} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_O}{c_R} \qquad \text{(XIV.5)}$$

În cazul reacției redox (XIV.1) utilizarea relației Nernst (XIV.5) în expresia (XIV.4) a tensiunii celulei conduce la:

$$\Delta E_{cel} = E^o_2 - E^o_1 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{O_1}a_{R_2}}{a_{R_1}a_{O_2}} \qquad \text{(XIV.6)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legea Nernst explică evoluția lui E_{rev}. Dacă a_O crește și/sau a_R descrește atunci E_{rev} crește. Dacă a_O descrește și/sau a_R crește atunci E_{rev} descrește de asemenea. Evoluțiile activităților speciilor redox sunt dictate de sensul de desfășurare spontan al reacției globale. Sensul de desfășurare a unei reacții redox este decis de valorile lui E_{rev} (în cazul de mai sus $E_{rev,2} > E_{rev,1}$) și nu de acelea ale lui E^o deoarece valorile rapoartelor de activități pot păstra sau pot inversa semnul diferenței $E_{rev,2} - E_{rev,1}$ comparativ cu acela al diferenței $E_2^o - E_1^o$.

Prevederea sensului de desfășurare a unei reacții redox. Seria potențialelor standard de electrod (a se vedea figura 3) poate fi utilizată pentru prevederea sensului unei reacții redox dar numai pentru activități unitare ale speciilor electroactive.

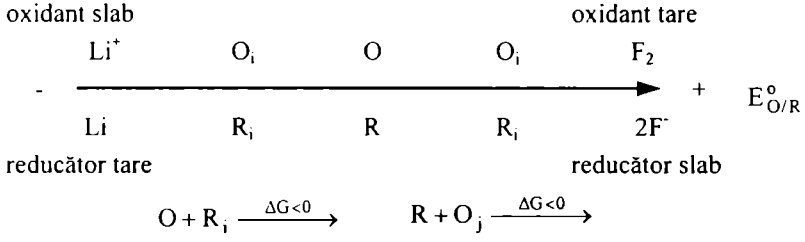


Figura 3. Axa potențialelor standard de electrod și reactivitatea speciilor electroactive.

Reacția de electrod se scrie totdeauna în sensul reducerii: $O+ze^- \rightarrow R$ iar potențialul de electrod și potențialul standard de electrod descriu, de asemenea, această reacție de electrod scrisă în sensul reducerii: $E_{O/R}$ sau $E^o_{O/R}$.

Este ușor să se prevadă, din punct de vedere termodinamic, sensul de desfășurare al unei reacții redox dacă se consideră starea standard termodinamică pentru activitățile speciilor implicate în reacția de electrod (activitățile egale cu 1).

- Cu cît este mai ridicată valoarea de potențialul standard de electrod cu atît este mai ridicată puterea oxidantă a cuplului redox respectiv, adică cu atît forma oxidată este un oxidant mai tare (are energie mai mare, este mai reactiv) iar forma redusă este un reducător mai slab (are energie mai mică, este mai puțin reactiv).
- Cu cît este mai scăzută valoarea de potențialul standard de electrod cu atît este mai scăzută puterea oxidantă a cuplului redox respectiv, adică cu atît forma oxidată este un oxidant mai slab (are energie mai mică, este mai puțin reactiv) iar forma redusă este un reducător mai tare (are energie mai mare, este mai reactiv).

Este, de asemenea, ușor să se prevadă, din punct de vedere termodinamic, sensul de desfășurare a unei reacții redox dacă activitățile speciilor implicate în reacția de electrod nu sunt egale cu 1.

- Cu cît este mai ridicată valoarea de potențialul de electrod cu atît este mai ridicată puterea oxidantă a cuplului redox respectiv, adică cu atît forma oxidată este un oxidant mai tare iar forma redusă este un reducător mai slab.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Cu cît este mai scăzută valoarea de potențialul de electrod cu atît este mai scăzută puterea oxidantă a cuplului redox respectiv, adică cu atît forma oxidată este un oxidant mai slab iar forma redusă este un reducător mai tare.

Dar în acest caz este necesar să se utilizeze ecuația ce descrie legea Nernst (relația cantitativă între potențialul de electrod și raportul a_O/a_R) deoarece rapoartele de activități pot schimba semnul diferenței $E_{rev.2} - E_{rev.1}$ comparativ cu acela al diferenței $E_2^o - E_1^o$, dacă această ultimă diferență nu este prea mare și nu există limitări de solubilitate a speciilor în solventul respectiv astfel încît aceste rapoarte să poată fi modificate după dorință:

$$O + ze^- \Leftrightarrow R \qquad \text{(XIV.7)}$$

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XIV.8)}$$

valoarea raportului indicat putînd decide valoarea de potențialul redox, deci puterea oxidantă sau reducătoare a unui cuplu redox:

- dacă a_O/a_R crește atunci E crește de asemenea;
- dacă a_O/a_R descrește atunci E descrește de asemenea.

Prin urmare:

- acțiunea unui oxidant oarecare este totdeauna orientată asupra oricărui reducător a cărei formă conjugată (adică forma oxidată) se găsește înaintea oxidantului considerat:

$$O + R_i \xrightarrow{\Delta G<0} \qquad \text{(XIV.9)}$$

- acțiunea unui reducător oarecare este totdeauna orientată asupra oricărui oxidant a cărui formă conjugată (adică forma redusă) se găsește în urma reducătorului considerat:

$$R + O_j \xrightarrow{\Delta G<0} \qquad \text{(XIV.10)}$$

Dacă într-o soluție există mai multe cupluri redox care pot reacționa atunci problema care se pune este de a ști în ce ordine aceste cupluri redox reacționează:

- acțiunea unui oxidant oarecare este totdeauna orientată în primul rînd asupra celui mai tare dintre reducători prezenți în soluție, adică asupra aceluia care aparține cuplului redox cu cel mai scăzut potențial de electrod;
- acțiunea unui reducător oarecare este totdeauna orientată în primul rînd asupra celui mai tare dintre oxidanții prezenți în soluție, adică asupra aceluia care aparține cuplului redox cu cel mai ridicat potențial de electrod.

În consecință, reacția redox care se desfășoară inițial este reacția care are loc între cuplurile redox situate cît mai la dreapta (acesta va fi oxidantul, el are potențialul de electrod cel mai ridicat) și cît mai la stînga (acesta va fi reducătorul, el are potențialul de electrod cel mai scăzut). Reacția care se desfășoară inițial corespunde deci celei mai mari diferențe de potențiale de electrod.

Dacă, din contră, $\Delta G>0$ sau $E_{cel}<0$ (deci $E_2<E_1$) reacția nu se desfășoară spontan în sensul direct ci în sensul invers (de la dreapta la stînga).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă $\Delta G=0$ sau $E_{cel}=0$ (deci $E_2=E_1$) reacția globală se găsește la echilibru, potențialele de electrod fiind egale.

Dacă pentru reacția directă $\Delta G<0$ atunci ea nu se găsește în starea de echilibru și ea se desfășoară în sensul direct atît timp cît ΔG rămîne negativ; cînd reacția a atins starea de echilibru, evident, $\Delta G=0$. Altfel spus, dacă pentru reacția directă $E_{cel}>0$ (sau $E_2>E_1$) atunci ea nu se găsește în starea de echilibru și se desfășoară în sensul direct atît timp cît E_{cel} rămîne pozitiv (E_2 descrește și E_1 crește); cînd reacția a atins starea de echilibru, evident, $E_{cel}=0$ (sau $E_2=E_1$).

XIV.2 Reacția de electrod

Un electrod este adesea format dintr-un conductor electronic (metal sau compus metalic conductor sau semiconductor) în contact cu un conductor ionic sau electrolit.

O reacție care pune în joc un transfer de electroni între metalul din electrod și o specie de electrolit este o reacție de electrod (sau o reacție electrochimică). O reacție de electrod este deci o reacție în fază eterogenă ai cărei produși și reactanți pot fi, pe lîngă electroni, metalul însuși, un compus greu solubil, un oxid sau, din contră, specii dizolvate, ioni sau molecule din soluția electrolitică, sau încă, o specie în fază gazoasă etc.

XIV.2.1 Studiul reacției de electrod

Nu este, în principiu, posibil să se studieze reacțiile de electrod dacă electrodul nu este traversat de un curent electric atunci cînd la interfața electrod/electrolit se desfășoară o singură reacție de electrod. În această situație, interfața electrodică se găsește la echilibru și potențialul stabilit este chiar potențialul de echilibru. Pentru a observa o reacție care se desfășoară singură la interfața electrodică trebuie ca un curent să traverseze interfața. Pentru a studia reacția de electrod potențialul de electrod este deplasat, față de potențialul de echilibru, către valori mai pozitive (mai anodice) sau mai negative (mai catodice).

Este de asemenea posibil, în condiții corespunzătoare, să se observe reacții de electrod la suprafața unui electrod care nu este traversat de un curent dacă la interfața electrod/electrolit se desfășoară două sau mai multe reacții de electrod. Este cazul unor reacții de electrod spontane din punct de vedere termodinamic care conduc la stabilirea unui potențial mixt. Pentru a studia reacțiile de electrod potențialul de electrod este deplasat, față de potențialul mixt, către valori mai pozitive sau mai negative în funcție de interes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Studiul reacției de electrod este realizat cu ajutorul diverselor tehnici electrochimice.

XIV.2.2 Ansamblu de două etape

Fie reacția de electrod redox (mecanism numit E de la electrochimic)

$$O + ze^- \rightleftharpoons R \qquad \text{(XIV.2)}$$

unde O este forma oxidată sau oxidantul iar R este forma redusă sau reducătorul unui cuplu redox, ambele dizolvate în apă sau într-un un solvent organic şi z este numărul de electroni schimbați în reacția de electrod. Oricare ar fi reacția de electrod, ea pune în joc două procese fizice elementare:

* transferul electronic interfacial între electrod şi speciile cuplului redox (în general numit *reacție de transfer de sarcină*);
* transportul speciilor cuplului redox în interiorul soluției electrolitice prin intermediul unuia sau mai multor modalități: *difuziune*, *conducție* şi *convecție* (în general, numit transport de masă prin *difuziune*, *conducție* şi *convecție*).

Cazul de reacție de electrod intens studiată teoretic este acela al transferului de sarcină electronic şi al transportului de masă prin difuziune.

XIV.2.3 Clasificare

Dacă reacția de electrod este un ansamblu de reacție de transfer de sarcină electronică şi de transport de masă prin difuziune, atunci există două cazuri extreme interesante şi spațiul vast dintre ele.

Dacă reacția de transfer de sarcină electronică poate să se efectueze la interfața electrodică fără să antreneze o variație de concentrație a speciilor redox din imediata vecinătate a electrodului adusă în PHE (în electrochimie se zice că viteza transferului electronic este foarte lentă iar viteza de difuziune este foarte rapidă, evident, dacă fiecare etapă s-ar desfăşura singură, cum cele două etape sunt în serie (consecutive) cele două viteze sunt strict egale) se spune că reacția *de electrod* este *lentă* (sau *ireversibilă*);(se zice de asemenea că reacția de electrod se desfăşoară sub o *supratensiune pură de transfer de sarcină* sau încă sub un *control cinetic de transfer de sarcină*).

Dacă reacția de transfer de sarcină electronică poate să se efectueze la interfața electrodică cu antrenarea variației concentrațiilor speciilor redox în vecinătatea electrodului, adică în PHE, (în electrochimie se spune că viteza de transfer electronic este foarte lentă iar viteza de difuziune este foarte rapidă, evident, dacă fiecare etapă s-ar desfăşura singură, dar cum cele două etape sunt conectate în serie (consecutive) cele două

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

viteze sunt strict egale) se spune că reacția *de electrod* este *rapidă* (sau *reversibilă*); (se spune de asemenea că reacția de electrod se desfășoară sub o *supratensiune pură de difuziune* sau încă sub un *control cinetic de difuziune*).

Dacă cele două viteze sunt apropiate se spune că reacția de electrod este cvasi-reversibilă; (se spune de asemenea că reacția de electrod se desfășoară sub o *supratensiune combinată de transfer de sarcină electronic și de transport de masă prin difuziune* sau încă sub un *control mixt*).

PHE este planul Helmholtz extern, adică planul maximei apropieri a speciei electroactive de suprafața electrodului și în care specia electroactivă își mai păstrează identitatea din soluția electrolitică (de exemplu, sfera de solvatare).

XIV.2.4 Oxidare și reducere

Revenind la reacția de electrod redox inițială:

- reacția parțială de electrod care se desfășoară în sensul direct (de la stînga la dreapta) este reacția de reducere; electrodul cedează electronii entităților O (electrodul se oxidează):

$$O + ze^- \dashrightarrow R \qquad \text{(XIV.2')}$$

Reacția de reducere se numește de asemenea reacție catodică. Cînd la electrod se desfășoară o reacție catodică electrodul se numește catod și el este traversat de un curent catodic (consumul de electroni la interfața electrodică-**electronare**).

- reacția parțială de electrod care se desfășoară în sensul invers (de la dreapta la stînga) este reacția de oxidare; electrodul cîștigă electronii cedați de entitățile R (electrodul se reduce):

$$O + ze^- \dashleftarrow R \qquad \text{(XIV.2'')}$$

Reacția de oxidare se numește de asemenea reacție anodică. Cînd la electrod se desfășoară o reacție anodică electrodul se numește anod și el este traversat de un curent anodic (producere de electroni la interfața electrodică-**de-electronare**).

XIV.2.5 Convenția asupra supratensiunii/polarizării

La catod reducerea se desfășoară sub o supratensiune/polarizare catodică (care este totdeauna negativă).

La anod oxidarea se desfășoară sub o supratensiune/polarizare anodică (care este totdeauna pozitivă).

Supratensiunea este diferența între potențialul de electrod cînd electrodul este traversat de un curent și potențialul reversibil de electrod, adică atunci cînd electrodul nu este traversat de un curent:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta = E_{I\neq 0} - E_{I=0} = E - E_{rev} \qquad \text{(XIV.11)}$$

dacă la interfață se desfășoară o reacție unică. (acesta este cazul unielectrodului care este dotat cu o singură reacție de electrod.)

Polarizarea este diferența între potențialul de electrod cînd electrodul este traversat de un curent și potențialul mixt de electrod, adică atunci cînd electrodul nu este traversat de un curent:

$$P = E_{I\neq 0} - E_{I=0} = E - E_{mixt} \qquad \text{(XIV.12)}$$

dacă la interfața se desfășoară simultan mai multe reacții. (acesta este cazul multielectrodului care este dotat cu mai multe reacții de electrod.)

Se vede deci că supratensiunea/polarizarea reprezintă variația potențialului de electrod datorată trecerii unui curent electric. Cele două potențiale de electrod E și E_{rev} sunt măsurabile față de un electrod de referință potrivit care expune un potențial de electrod constant pe parcursul măsurătorilor. Măsurarea este realizată într-o celulă electrochimică prin metoda potențiometrică. Evident, trebuie ca produsul RI (așa-numita cădere ohmică) dintre rezistența soluției electrolitice și a altor componente ale celulei electrochimice și curentul prin electrodul de lucru să fie neglijabil dacă nu zero.

XIV.2.6 Potențialul de electrod

Se numește potențial relativ de electrod, sau simplu potențial de electrod, E, diferența de potențiale electrice interne (Galvani) ale fazei cu conductivitate electronică și fazei cu conductivitate ionică cînd electrodul este traversat de un curent nenul:

$$E = E_{I\neq 0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I\neq 0} \qquad \text{(XIV.13)}$$

Acest potențial de electrod este intim legat de valoarea de curent care parcurge interfața și, evident, de natura interfeței electrodice și reacției de electrod asociate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XIV.2.7 Potențialul de electrod la curent nul

Se numeşte potențial relativ de electrod la curent nul, sau simplu potențial de electrod la curent nul, $E_{I=0}$, diferența de potențiale electrice interne (Galvani) ale fazei cu conductivitate electronică şi fazei cu conductivitate ionică sub curent nul, deci cînd nici un curent nu traversează electrodul:

$$E_{I=0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I=0} \qquad \text{(XIV.13')}$$

Acest potențial de electrod la curent nul poate fi:

- fie un potențial de echilibru sau reversibil (în cazul unielectrodului);
- fie un potențial mixt (în cazul multielectrodului) (acest ultim tip de potențial la curent nul este un potențial de stare staționară).

Atunci cînd un echilibru electrochimic este realizat la interfața electrodică potențialul de electrod la curent nul este un *potențial de echilibru (sau reversibil)*. Un potențial de acest tip este realizat în cazul unui unielectrod sub un curent nul.

Se numeşte potențial reversibil (de echilibru) de electrod, E_{rev}, diferența de potențiale electrice interne (Galvani) ale fazei cu conductivitate electronică şi fazei cu conductivitate ionică cînd electrodul nu este traversat de un curent şi cînd la electrod se desfăşoară o reacție unică între speciile aparținînd aceluiaşi cuplu redox. În acest caz electrodul şi reacția de electrod care se desfăşoară constituie unielectrodul.

$$E_{rev} = E_{I=0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I=0} \qquad \text{(XIV.14)}$$

Dacă un curent traversează interfața atunci reacția de electrod se desfăşoară sub propria sa supratensiune nenulă:

$$\begin{aligned} \eta &= E_{I\neq 0} - E_{I=0} \\ &= E - E_{rev} \end{aligned} \qquad \text{(XIV.15)}$$

Atunci cînd un echilibru electrochimic nu este realizat la interfața electrodică dar curentul prin ea este nul, potențialul de electrod la curent nul este un *potențialul mixt* care nu este totuşi un potențial de echilibru (sau reversibil). Un potențialul de acest tip este realizat în cazul multielectrodului sub un curent nul. Acesta este deci cazul unui electrod la care speciile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aparținînd unor cupluri redox diferite participă la o singură reacție spontană eterogenă sau la mai multe reacții de oxidoreducere spontane eterogene.
Se numește potențial mixt de electrod, E_{mixt}, diferența de potențiale electrice interne (Galvani) ale fazei cu conductivitate electronică și fazei cu conductivitate ionică cînd electrodul nu este traversat de un curent și cînd la electrod se desfășoară, sub curent nul, mai multe reacții de electrod implicînd evident specii electroactive diferite aparținînd unor cupluri redox diferite.

$$E_{mixt} = E_{I=0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I=0} \qquad \text{(XIV.16)}$$

În acest caz electrodul și reacțiile de electrod care se desfășoară constituie multielectrodul. Fiecare reacție individuală de electrod se desfășoară sub propria sa supratensiune nenulă:

$$\eta_j = E_{mixt} - E_{rev,j} \qquad \text{(XIV.17)}$$

chiar dacă nici un curent nu traversează interfața electrodică.

Dacă un curent traversează interfața electrodică (care, atunci, lucrează sub o polarizare nenulă, deci sub un potențialul de electrod, E, care diferă de valoarea de potențial mixt, E_{mixt}) atunci fiecare reacție individuală de electrod se desfășoară sub propria sa supratensiune, în general, nenulă și diferită de aceea de la potențialul mixt:

$$\begin{aligned} \overline{\eta}_j &= E - E_{rev,j} \\ &= E - E_{mixt} + E_{mixt} - E_{rev,j} \\ &= P + \eta_j \end{aligned} \qquad \text{(XIV.18)}$$

$$\overline{\eta}_j \neq \eta_j \quad \text{deoarece} \quad P \neq 0 \qquad \text{(XIV.18')}$$

XIV.2.8 Convenții asupra curentului și potențialului de electrod

Într-o pilă galvanică:

- *anodul* este parcurs de un curent anodic care este considerat ca pozitiv;
- *catodul* este parcurs de un curent catodic care este considerat ca negativ.

La fiecare electrod, într-o pilă galvanică, produsul între supratensiune și densitatea de curent este totdeauna pozitiv. Acest produs exprimă producția de entropie printr-o reacție de electrod spontană. În acest caz la fiecare electrod are loc simultan o reacție de electrod spontană și, bineînțeles, reacția globală este de asemenea spontană.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-o celulă de electroliză:

- *anodul* este parcurs de un curent anodic care este considerat ca negativ;
- *catodul* este parcurs de un curent catodic care este considerat ca pozitiv.

La fiecare electrod, într-o celulă de electroliză, produsul între supratensiune şi densitatea de curent este totdeauna negativ. Aici acest produs nu poate exprima producţia de entropie pentru că aici nu există o astfel de producţie. În acest caz la cei doi electrozi au loc simultan reacţii de electrod nespontane ce necesită consum de energie provenind din exterior (evident reacţia globală este, de asemenea, nespontană).

Într-o celulă electrochimică parcursă de un curent electrodul al cărui potenţial este mai ridicat constituie polul pozitiv (+) iar electrodul al cărui potenţial este mai scăzut este polul negativ (-).

Într-o pilă galvanică

- anodul este polul negativ (-);
- catodul este polul pozitiv (+).

Într-o celulă de electroliză

- anodul este polul pozitiv (+);
- catodul este polul negativ (-).

Este de asemenea important de notat că termenii de anod şi de catod nu sunt legaţi de polarităţile electrozilor dintr-o celulă electrochimică ci de sensul de trecere a curentului prin electrozii din această celulă.

În soluţia electrolitică parcursă de un curent, cîmpul electric este orientat de la anod către catod. Sub efectul unui cîmp electric anodul este, de asemenea, electrodul către care migrează ionii încărcaţi negativ (anionii) iar catodul electrodul către care migrează ionii încărcaţi pozitiv (cationii).

XIV.3 Curbe de polarizare

XIV.3.1 Definiţie

Curbele de polarizare exprimă variaţia densităţii de curent, i, sau curentului, I, în funcţie de potenţialul de electrod, E:

$$i=f(E),\ I=f(E)$$

Curbele $i=f(\eta)$ şi $I=f(\eta)$ sunt, de asemenea, numite curbe de polarizare ale reacţiei de electrod studiate. Ele trec prin originea sistemului de coordonate I-η sau i-η şi nu diferă decît printr-o translaţie de curbele $i=f(E)$ şi $I=f(E)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intensitatea curentului este o mărime extensivă (este un flux termodinamic) iar potențialul de electrod este o mărime intensivă (este o forță termodinamică). De regulă, curba de polarizare obținută experimental este curba $I = f(E)$.

XIV.3.2 Dispozitivul experimental în montaj potențiostatic

Pentru a trasa o curbă experimentală de polarizare $I = f(E)$ trebuie utilizat un dispozitiv experimental potențiostatic (figura 4) în care:

- potențiostatul (P):
  - * permite să se impună la electrodul de lucru (EL) un potențial determinat în raport cu electrodul de referință (ER) (*circuitul de măsurare* a potențialului electrodului de lucru este alcătuit din EL şi ER);
  - * permite, de asemenea, trecerea unui curent prin electrodul de lucru (EL) şi prin contraelectrod (CE) (*circuitul de polarizare* prin care potențialul de electrod de lucru este modificat în mod controlat şi, în consecință, însuşi curentul ce traversează acest circuit este controlat/determinat);
- milivoltmetrul electronic (mV) cu foarte, foarte mare impedanță (adică funcționînd cu un curent practic nul) urmăreşte tensiunea dintre EL şi ER, în fapt potențialul EL deoarece potențialul de electrod al ER nu se modifică;
- rezistența etalonată (R) care permite culegerea curentului prin CE (care este egal dar de semn contrar cu acela prin EL);
- înregistratorul X-Y care urmăreşte valoarea de curent prin electrodul de lucru în funcție de potențialul electrodului de lucru aplicat;
- celula cu trei electrozi (sau cu doi electrozi dacă căderea ohmică este foarte, foarte mică) (C). Celula electrochimică cu trei electrozi conține electrodul de lucru (EL), electrodul de referință (ER), contraelectrodul (CE) şi soluția electrolitică conținînd specia electroactivă şi electrolitul indiferent.

Cu ajutorul unui potențiostat, prin circuitul său de polarizare, potențialul electrodului de lucru este modificat în mod controlat prin aplicarea unei tensiunii adecvate între electrodul de lucru şi contraelectrod. Prin circuitul său de măsură, conținînd electrodul de lucru şi electrodul de referință, milivoltmetrul măsoară tensiunea între aceşti doi electrozi şi, cum numai potențialul electrodului de lucru variază în timp ce potențialul electrodului de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

referință rămîne constant, milivoltmetrul electronic urmăreşte de fapt modificarea potențialului de electrod al EL .

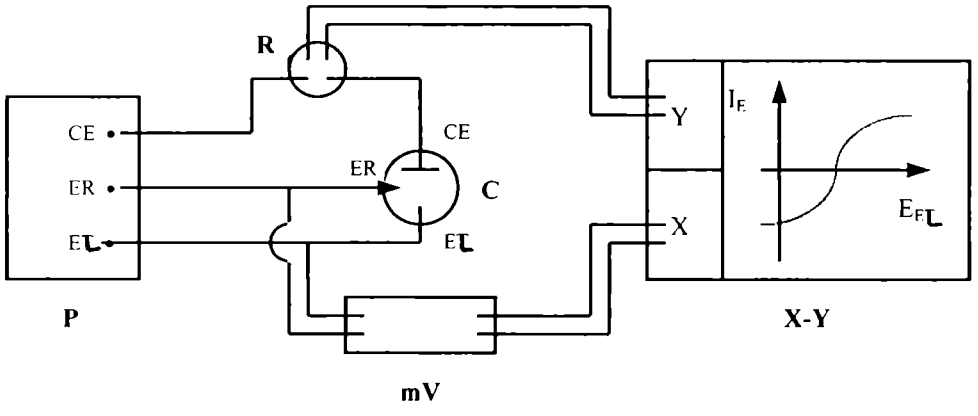


Figura 4. Montaj potențiostatic tipic.

XIV.3.3 Alura curbelor de polarizare

XIV.3.3.1 Generarea curbelor de polarizare

Să presupunem că speciile electroactive O şi R pot participa numai la reacția de transfer de sarcină dintre ele două.

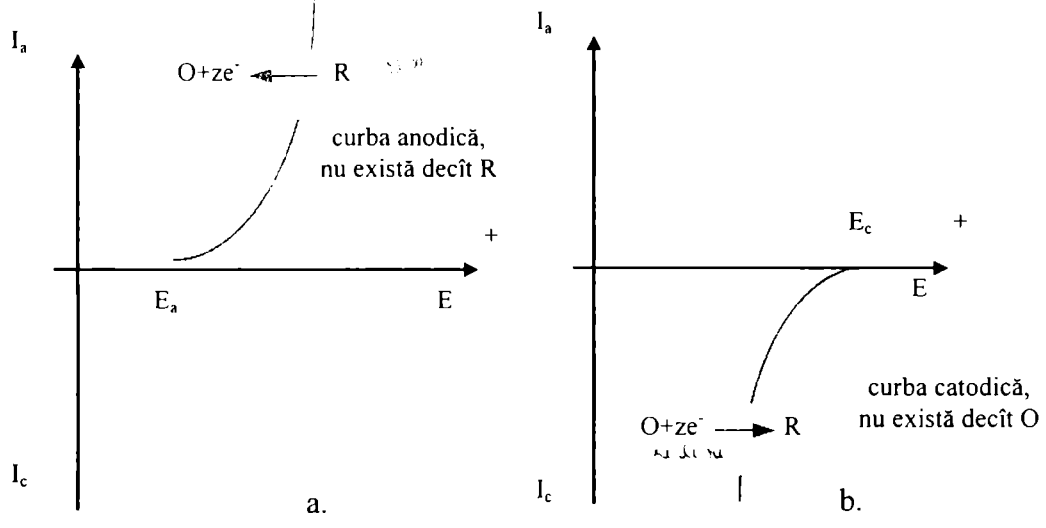


Figura 5. Generarea curbelor de polarizare anodică (a) cînd există numai R şi catodică (b) cînd există numai O .

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fie cazul unei soluții electrolitice care nu conține decît specia electroactivă R (figura 5a). Singura reacție posibilă este reacția de reducere a lui R la O. Fie că potențialul de electrod descreşte progresiv. Mai întîi nu se petrece nimic. Dar, începînd cu un anumit potențial de electrod, E_a, numit potențial critic catodic, un curent catodic este generat iar intensitatea lui creşte în funcție de potențialul de electrodul care descreşte.

Fie cazul unei soluții electrolitice care ne conține decît specia electroactivă O (figura 5b). Singura reacție posibilă este reacția de reducere a lui O la R. Fie că potențialul de electrod descreşte progresiv. Mai întîi nu se petrece nimic. Dar, începînd cu un anumit potențial de electrod, E_c, numit potențial critic catodic, un curent catodic este generat iar intensitatea lui creşte în funcție de potențialul de electrodul care descreşte.

Reacția de electrod rapidă (reversibilă)

Dacă reacția de transfer de sarcină electronică este foarte rapidă în cele două sensuri dar transportul de masă prin difuziune este foarte lent şi dacă în soluția electrolitică există şi O şi R atunci reacția de electrod este sub control difuzional. Curba de polarizare este prezentată în figura 6. Ea are caracteristicile următoare:

- Între cele două potențiale critice anodic şi catodic există relația:
$$E_a<E_c$$
- Panta curbei de polarizare este mare:
$$\frac{di}{dE}\to\infty \qquad \text{sau} \qquad \frac{di}{d\eta}\to\infty$$
altfel spus o mică supratensiune anodică (pozitivă) sau catodică (negativă) provoacă trecerea unui curent foarte mare anodic sau catodic. Curba este aproape verticală.
- Pentru potențiale inferioare lui E_a (în stînga lui E_a) există numai reducerea lui O.
Din contră, pentru potențiale superioare lui E_c (în dreapta lui E_c) există numai oxidarea lui R.
Pentru potențiale situate între cele două potențiale critice cele două procese, reducerea lui O şi oxidarea lui R, coexistă.
- Potențialul de echilibru E_{rev} este foarte bine definit. El se găseşte între cele două potențiale critice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- La potențialul de echilibru E_{rev} cele două densități de curent sunt egale dar de semne diferit, valoarea lor comună fiind densitatea de curent de schimb (care este foarte ridicată)

$$i^{\circ} = (-i_a)_{E=E_{rev}} = (i_c)_{E=E_{rev}}$$

- Potențialul de echilibru E_{rev} se instalează imediat.
- Potențialul de echilibru E_{rev} este dat de către legea Nernst.

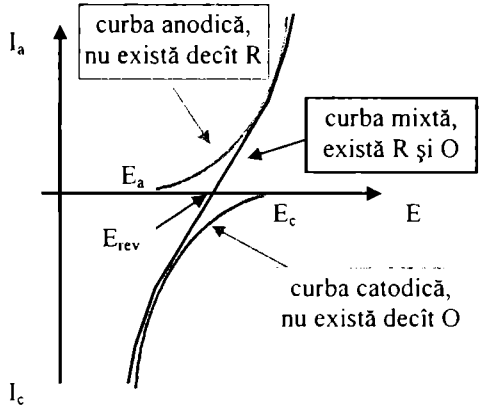


Figura 6. Curbele de polarizare mixtă, parțial anodică şi parțial catodică pentru o reacție de electrod rapidă (reversibilă).

Reacția de electrod lentă (ireversibilă)

Dacă reacția de transfer de sarcină electronică este foarte lentă în cele două sensuri dar transportul de masă prin difuziune este foarte rapid atunci reacția de electrod este sub control de transfer de sarcină electronică. Curba de polarizare este prezentată în figura 7. Ea are caracteristicile următoare:

- Între cele două potențiale critice anodic şi catodic există relația:

$$E_c < E_a$$

- Panta curbei de polarizare este mică:

$$\frac{di}{dE} \to 0 \qquad \text{sau} \qquad \frac{di}{d\eta} \to 0$$

altfel spus o mare supratensiune anodică (pozitivă) sau catodică (negativă) provoacă trecerea unui curent foarte mic anodic sau catodic. Curba este aproape orizontală.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Pentru potențiale inferioare lui E_c (la stînga de E_c) există numai reacția de reducere a lui O. Din contră, pentru potențiale superioare lui E_a (la dreapta lui E_a) există numai reacția de oxidare a lui R.
  Pentru potențiale cuprinse între cele două potențiale critice cele două procese, de reducere a lui O și de oxidare a lui R, [redacted] coexistă.
- Potențialul de echilibru "E_{rev}" este foarte rău definit. El se găsește undeva între cele două potențiale critice (dar care sunt în ordine inversă $E_c < E_a$ și, prin urmare, speciile sunt electroactive în zone disjuncte).
- La potențialul de echilibru "E_{rev}" cele două densități de curent sunt egale dar de semne diferite, valoarea lor comună fiind densitatea de curent de schimb (care este foarte mică)

$$i^o = (-i_a)_{E=E_{rev}} = (i_c)_{E=E_{rev}}$$

- Potențialul de echilibru "E_{rev}" nu se instalează imediat.
- Potențialul de echilibru "E_{rev}" nu este dat de către legea Nernst. Legea Nernst, în formă sa bine cunoscută, nu se aplică.

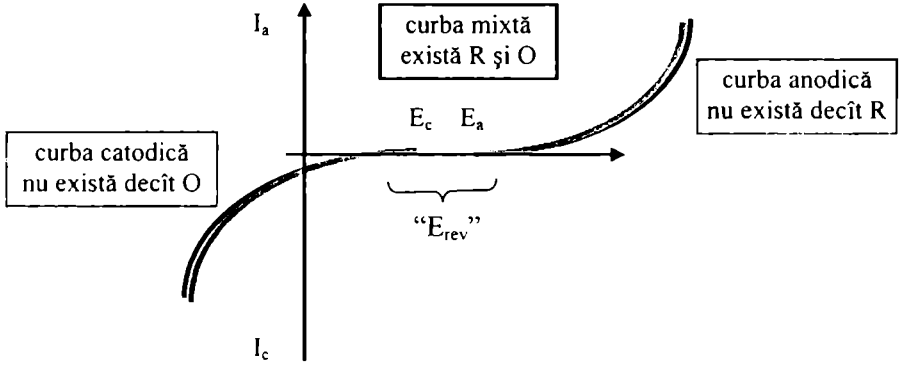


Figura 7. Curbele de polarizare "mixtă", parțial anodică și parțial catodică pentru o reacție de electrod lentă (ireversibilă).

XIV.3.3.2 Curbe de polarizare în soluții apoase

În experimentele de electrochimie solventul este ales în funcție de:

- proprietățile sale dizolvante pentru molecule anorganice sau organice;
- momentul său dipolar (pentru disocierea "moleculelor" de electrolit indiferent în perechi de ioni momentul său dipolar trebuie să fie mare);
- constanta sa dielectrică (pentru ionizarea perechilor de ioni ai electrolitului indiferent constanta sa dielectrică trebuie să fie mare);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- domeniul său de electroactivitate (adică domeniul de potențiale de electrod în interiorul căruia solventul nu participă la reacții de electrod: nici la oxidare, nici la reducere, nici ca moleculă nici prin ionii săi rezultați la autoionizare); acest domeniu este cunoscut sub numele de "fereastră de potențial".

În consecință, este posibil să se studieze, din punct de vedere electrochimic, o substanță chimică care este electroactivă în această "fereastră de potențial". Pentru a asigura o conductanță ridicată (deci cădere ohmică mică) în soluțiile apoase trebuie utilizat, de asemenea, un electrolit indiferent. Ionii electrolitului indiferent pot influența limitele anodică şi/sau catodică ale "ferestrei de potențial".

În cazul apei reacțiile care pot să se desfăşoare la electrozi sunt:

- la anod:
  - * fie oxidarea moleculei de apă:
    $2H_2O \rightarrow O_2+4H^++4e^-$ (E^o=1,229 V)
  - * fie oxidarea ionului hidroxil:
    $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2HO^-$ (E^o=-0,828 V)
- la catod:
  - * fie reducerea moleculei de apă:
    $4HO^- \rightarrow O_2+2H_2O+4e^-$ (E^o=0,401 V)
  - * fie reducerea protonului:
    $2H^++2e^- \rightarrow H_2$ (E^o=0,000 V)

Reacțiile posibile depind de aciditatea soluției apoase şi, prin urmare, "fereastra de potențial" depinde de asemenea de aceste reacții de electrod, aceasta se poate vedea în figura 8:

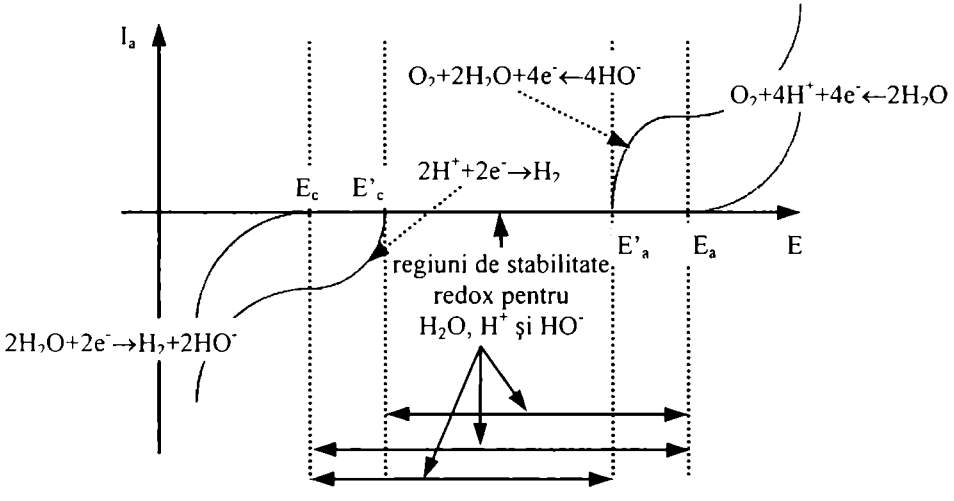


Figura 8. "Fereastra de potențial" în solventul apă pentru un electrod de Pt şi rolul generic al pH.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacțiile de electrod care sunt posibile în soluțiile apoase trebuie să aibă curbele de polarizare în regiunile de stabilitate redox corespunzătoare mediului:

- acid: E'_c-E_a
- neutru: E_c-E_a
- bazic: E_c-E'_a.

Reacțiile de electrod care nu sunt posibile în soluțiile apoase au curbele de polarizare în afara regiunilor de stabilitate redox ale mediului.

XIV.4 Legea Nernst

XIV.4.1 Condiția de echilibru termodinamic

Condiția de echilibru termodinamic a unei specii ionice implică egalitatea potențialelor electrochimice în cele două faze în care ionul se află:

$$\tilde{\mu}_i^{\varphi_1} = \tilde{\mu}_i^{\varphi_2} \qquad \text{(XIV.19)}$$

Relația dintre potențialul electrochimic $\tilde{\mu}_i^{\varphi}$ și potențialul chimic μ_i^{φ} este următoarea:

$$\tilde{\mu}_i^{\varphi} = \mu_i^{\varphi} + z_i F\Phi^{\varphi} \qquad \text{(XIV.20)}$$

unde termenul $z_i F\Phi^{\varphi}$ reprezintă energia potențială electrostatică a ionului i în faza φ având potențialul electric intern (Galvani) Φ^{φ}.
La rîndul său, potențialul chimic este legat de activitatea termodinamică a ionului i prin relația:

$$\mu_i^{\varphi} = \mu_i^{o,\varphi} + RT\ln a_i^{\varphi} \qquad \text{(XIV.21)}$$

unde $\mu_i^{o,\varphi}$ este potențialul chimic standard al ionului i în faza φ.

XIV.4.2 Deducerea termodinamică a legii Nernst pentru o reacție de electrod rapidă (reversibilă)

Fie electrodul Pt/O/R la care se desfășoară reacția de electrod infinit de rapidă în ambele sensuri (deci reversibilă), pentru ca un adevărat echilibru să se poată instala:

$$O^{z_O} + ze^-(Pt) \Leftrightarrow R^{z_R} \qquad \text{(XIV.22)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde relația de conservare de sarcină pentru reacția de electrod se scrie:

$$z_O - z = z_R \qquad \text{(XIV.22')}$$

Condiția de echilibru termodinamic (XIV.17) pentru reacția de electrod (XIV.20) se scrie:

$$\tilde{\mu}_O + z\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_R \qquad \text{(XIV.23)}$$

Apoi, explicitînd relația (XIV.23) prin relațiile lui $\tilde{\mu}_i^{\varphi}$ (XIV.20) şi μ_i^{φ} (XIV.21) pentru speciile electroactive O şi R şi numai prin relația (XIV.20) pentru electron, se obține:

$$\mu_O^o + RT\ln a_O + z_O F\Phi_S + z(\mu_{e^-} - F\Phi_M) = \mu_R^o + RT\ln a_R + z_R F\Phi_S \qquad \text{(XIV.30)}$$

Regrupînd termenii în $\mu_O^o, \mu_R^o, \mu_{e^-}, a_O, a_R$ şi în termenii Φ_M, Φ_S rezultă:

$$zF\Phi_M - (z_O - z_R)\Phi_S = \mu_O^o + z\mu_{e^-} - \mu_R^o + RT\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XIV.31)}$$

care, ținînd cont de relația de conservare de sarcină scrisă pentru reacția de electrod (XIV.22'), devine:

$$zF(\Phi_M - \Phi_S) = \mu_O^o + z\mu_{e^-} - \mu_R^o + RT\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XIV.32)}$$

Ținînd cont de semnificația diferenței de potențiale electrice interne (Galvani) pentru electrodul care nu este traversat de un curent şi care este de fapt potențialul de echilibru sau potențialul reversibil de electrod:

$$E_{rev} = (\Phi_M - \Phi_S)_{i=0} \qquad \text{(XIV.33)}$$

rezultă:

$$E_{rev} = \frac{\mu_O^o + z\mu_{e^-} - \mu_R^o}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XIV.34)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se consideră starea standard termodinamică pentru activități $a_O = a_R = 1$ atunci se obține expresia potențialului standard de electrod:

$$E^o = (E_{rev})_{a_O = a_R = 1} = \frac{\mu_O^o + z\mu_{e^-} - \mu_R^o}{zF} \qquad \text{(XIV.35)}$$

mărime de natura unui potențial reversibil și care, conținînd potențialele chimice standard ale speciilor electroactive O și R și potențialul chimic al electronului din metalul din care este confecționat electrodul, exprimă simultan caracteristicile cuplului redox și metalului. Se ajunge astfel la expresia:

$$E_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XIV.36)}$$

care descrie legea Nernst valabilă pentru reacții de electrod rapide (reversibile) cînd acestea se desfășoară la echilibru. Ea exprimă, de asemenea, variația potențialului de echilibru (reversibil) în funcție de activitățile speciilor electroactive. Pentru a fi respectată trebuie ca fenomenele ce au loc la electrozi să se producă de o manieră complet reversibilă.
Pentru orice electrod și pentru orice reacție de electrod există o valoare limită de activitate, sub care ecuația termodinamică descriind potențialul reversibil de electrod încetează de a mai fi în acord cu experiența.

Exemplul 2. Să se deducă expresia Nernst a potențialului reversibil de electrod în cazul reacției de electrod rapide (reversibile) $O + 2e^- \Leftrightarrow R$.

Soluție:
Pentru reacția de electrod de mai sus condiția de echilibru termodinamic se scrie în forma $2\tilde{\mu}_O + 2\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_R$ iar condiția de conservare a sarcinii în forma: $2z_O - 2 = z_R$. Utilizînd în continuare expresiile (XIV.20) și (XIV.21) în condiția de echilibru termodinamic se ajunge, după calcule, la expresia $2F(\Phi_M - \Phi_S) = 2\mu_O^o + 2\mu_{e^-} - \mu_R^o + RT \ln \frac{a_O^2}{a_R}$ și, în final, la expresia Nernst $E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_O^2}{a_R}$ unde $E^o = (E_{rev})_{a_O = a_R = 1} = \frac{2\mu_O^o + 2\mu_{e^-} - \mu_R^o}{zF}$.

Exemplul 3. Să se calculeze cu cît se modifică potențialul reversibil de electrod în cazul reacției de electrod rapide (reversibile) $O + 2e^- \Leftrightarrow R$ **dacă:**

a. concentrația lui O se dublează;
b. concentrația lui R se micșorează de zece ori.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:

În Exemplul 1 s-a dedus expresia Nernst a potențialului reversibil de electrod pentru reacția de electrod indicată: $E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_O^2}{a_R}$.

a. Concentrațiile sunt acum $2a_O$ și a_R și, prin urmare, potențialul reversibil de electrod devine: $E_{rev,a} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(2a_O)^2}{a_R} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{4a_O^2}{a_R}$. Variația de potențial reversibil de electrod, $\Delta E_{rev} = E_{rev,a} - E_{rev}$, este $\Delta E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{4a_O^2}{a_R} - (E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_O^2}{a_R})$ sau $\Delta E_{rev} = \frac{RT}{F}\ln 2\ \text{mV} = 25{,}7\ln 2\ \text{mV la } 25^oC$.

b. Concentrațiile sunt acum a_O și $a_R/10$ și, prin urmare, potențialul reversibil de electrod devine: $E_{rev,b} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_O^2}{10^{-1}a_R} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{10a_O^2}{a_R}$. Variația de potențial reversibil de electrod, $\Delta E_{rev} = E_{rev,b} - E_{rev}$, este $\Delta E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{10a_O^2}{a_R} - (E^o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_O^2}{a_R})$ sau $\Delta E_{rev} = \frac{RT}{F}\ln 10\ \text{mV} = 25{,}7\ln 10\ \text{mV la } 25^oC$.

Pentru reacția de electrod de mai sus condiția de echilibru termodinamic se scrie în forma $2\tilde{\mu}_O + 2\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_R$ iar $2z_O - z_R = 2z$.

Dacă se ține cont de expresia dintre activitate și concentrație $a_i = c_i f_i$ ca produs între concentrație și coeficientul de activitate, atunci legea Nernst (XIV.37) poate fi scrisă într-o altă manieră în care potențialul de electrod este o funcție de concentrațiile speciilor electroactive iar potențialul standard de electrod este înlocuit prin potențialul formal de electrod:

$$E_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{f_O}{f_R} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_O}{c_R} = E^{o'} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_O}{c_R} \qquad \text{(XIV.37)}$$

unde potențialul formal de electrod este dat de ecuația următoare:

$$E^{o'} = E^o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{f_O}{f_R} \qquad \text{(IV.38)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XV

ELECTROZI

XV.3 Clasificarea electrozilor după funcția lor

XV.3.1 Electrozi de referință

Un electrod de referință este constituit din faze având o compoziție constantă și, din acest motiv, el expune un potențial de electrod "cunoscut" și constant (independent de natura și activitatea speciei electroactive care este analitul și de natura și compoziția matricei). Evident, nu există un electrod de referință universal.

Un electrod de referință trebuie să fie o interfață ideal nepolarizată sau cît mai apropiat posibil de această comportare. Este de notat faptul că scopul utilizării electrodului de referință este de a permite monitorizarea tensiunii dintre electrodul de lucru și electrodul de referință sau, pentru că potențialul electrodului de referință rămîne constant, monitorizarea potențialului electrodului de lucru.

Dacă compoziția chimică a soluției electrolitice (și de asemenea evoluția posibilă a acesteia) nu deranjează/afectează integritatea electrodului de referință, atunci electrodul de referință poate fi utilizat în aceeași celulă electrochimică; dacă da, atunci se utilizează un electrod de referință cu dublă joncțiune sau o punte de sare între celula electrochimică de studiat și semicelula în care este imersat electrodul de referință.

Electrodul de calomel saturat (ECS)

Formula este următoarea: $Hg,Hg_2Cl_2/KCl(\geq 3,8M)$.
Cîteva remarci:

- există în comerț sub formă de semicelulă cu simplă joncțiune sau cu dublă joncțiune;
- este influențat, dacă este cu simplă joncțiune, de ionii care pot modifica activitatea Hg_2^{2+} sau a Cl^-;
- este utilizat în special în soluții apoase;
- este electrod de speța a doua reversibil față de anionul Cl^- dar pentru a-și păstra potențialul de electrod este necesară păstrarea constantă a concentrației de Cl^- (această condiție este asigurată dacă soluția de KCl este suprasaturată).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La electrod are loc următoarea reacție de electrod:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg \qquad (XV.1)$$

pentru care condiția de echilibru termodinamic se scrie:

$$\tilde{\mu}_{Hg_2^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{e^-} = 2\tilde{\mu}_{Hg} \qquad (XV.2)$$

Ținînd cont de expresia potențialului electrochimic și apoi de expresia potențialului chimic vom avea relațiile succesive:

$$\mu^o_{Hg_2^{2+}} + RT\ln a_{Hg_2^{2+}} + 2F\Phi_S + 2(\mu_{e^-} - F\Phi_M) = 2(\mu^o_{Hg} + RT\ln a_{Hg} + 0\cdot F\Phi_M \qquad (XV.3)$$

$$2F(\Phi_M - \Phi_S) = \mu^o_{Hg_2^{2+}} + 2\mu_{e^-} - 2\mu^o_{Hg} + RT\ln\frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg}} \qquad (XV.4)$$

$$\Phi_M - \Phi_S = \frac{\mu^o_{Hg_2^{2+}} + 2\mu_{e^-} - 2\mu^o_{Hg}}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg}} \qquad (XV.5)$$

Diferența Φ_M-Φ_S este potențialul reversibil de electrod și, în consecință, avem:

$$E_{rev,Hg_2^{2+}/2Hg} = \frac{\mu^o_{Hg_2^{2+}} + 2\mu_{e^-} - 2\mu^o_{Hg}}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg}} \qquad (XV.6)$$

Pentru starea standard termodinamică a activităților fazelor pure:

$$a_{Hg} = 1; \quad a_{Hg_2^{2+}} = 1 \qquad (XV.7)$$

obținem potențialul standard de electrod:

$$(E_{rev,Hg_2^{2+}/2Hg})_{a_{Hg}=a_{Hg_2^{2+}}=1} = E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} = \frac{\mu^o_{Hg_2^{2+}} + 2\mu_{e^-} - 2\mu^o_{Hg}}{2F} \qquad (XV.8)$$

și apoi, introducînd această relație în expresia potențialului de electrod, avem:

$$E_{rev,Hg_2^{2+}/2Hg} = E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a^2_{Hg}} \qquad (XV.9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar în final obținem relația Nernst în forma sa binecunoscută:

$$E_{rev,Hg_2^{2+}/2Hg} = E^{\circ}_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} \qquad (XV.10)$$

pentru că activitatea unei substanțe pure este egală cu unitatea ($a_{Hg} = 1$). Deci potențialul acestui electrod este determinat de activitatea Hg_2^{2+}. Dar ionii de Hg_2^{2+} participă şi ei la o reacție chimică de precipitare:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \Leftrightarrow Hg_2Cl_2 \qquad (XV.11)$$

pentru care condiția de echilibru termodinamic:

$$\tilde{\mu}_{Hg_2^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{Cl^-} = \tilde{\mu}_{Hg_2Cl_2} \qquad (XV.12)$$

conduce la:

$$K_{ps,Hg_2Cl_2} = \frac{a_{Hg_2^{2+}} a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}} \qquad (XV.13)$$

unde constanta termodinamică a produsului de solubilitate este dată de expresia:

$$K_{ps,Hg_2Cl_2} = e^{-\frac{\mu^{o}_{Hg_2^{2+}} + 2\mu^{o}_{Cl^-} - \mu^{o}_{Hg_2Cl_2}}{RT}} \qquad (XV.14)$$

şi unde potențialul electric intern (Galvani) al soluției electrolitice nu joacă nici un rol pentru că ionii de Hg_2^{2+} şi Cl^- se află în această soluție şi unde, de asemenea, potențialul electric intern (Galvani) al fazei Hg_2Cl_2 nu joacă nici un rol pentru că sarcina electrică a Hg_2Cl_2 este zero.

În consecință activitatea Hg_2^{2+} este:

$$a_{Hg_2^{2+}} = K_{ps,Hg_2Cl_2} \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Cl^-}} \qquad (XV.15)$$

şi substituind această activitate în expresia potențialului reversibil de electrod, avem:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$
\begin{aligned}
"E_{rev,Hg_2^{2+}/2Hg}" &= E_{rev,Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} \\
&= E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{K_{ps,Hg_2Cl_2}\, a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}\, a^2_{Cl^-}} \\
&= E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps,Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}\, a^2_{Cl^-}} \\
&= E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}\, a^2_{Cl^-}}
\end{aligned}
\qquad (XV.16)
$$

Cum activitatea unei substanțe pure este egală cu unitatea ($a_{Hg} = 1, a_{Hg_2Cl_2} = 1$), obținem ecuația Nernst pentru acest electrod:

$$
\begin{aligned}
E_{rev,Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} &= E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps,Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{Cl^-}} \\
&= E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps,Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \\
&= E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{Cl^-}} \\
&= E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}
\end{aligned}
\qquad (XV.17)
$$

sau mai simplu:

$$
\begin{aligned}
E_{rev,Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} &= E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps.Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \\
&= E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}
\end{aligned}
\qquad (XV.18)
$$

sau:

$$
E_{rev,Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} = E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (XV.19)
$$

Relația între cele două potențiale standard de electrod este următoarea:

$$
E^o_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} = E^o_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps,Hg_2Cl_2} \qquad (XV.20)
$$

Această relație a fost obținută considerînd starea standard termodinamică atît pentru cele două faze pure cît și pentru ionul din soluție:

$$
a_{Hg} = 1,\ a_{Hg_2Cl_2} = 1,\ a_{Cl^-} = 1 \qquad (XV.21)
$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se vede că electrodul de calomel saturat este reversibil față de anionul Cl^- având potențialul reversibil de electrod determinat de activitatea ionilor Cl^-.

Electrodul de calomel funcționează doar dacă fazele își păstrează caracteristicile, adică dacă fazele există în formele lor inițiale, pure: Hg, Hg_2Cl_2 și KCl. Este important să notăm că valoarea foarte joasă a K_{ps,Hg_2Cl_2} este esențială pentru existența fazei Hg_2Cl_2.

Exemplul 4. Electrodul $Ag, AgCl/KCl(sat)$ **este un electrod de referință. Să se deducă expresia Nernst a potențialului reversibil de electrod în cazul în care funcționarea lui este descrisă de:**

a. reacția de electrod $Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$ **și reacția chimica de precipitare** $Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl$.

b. reacția de electrod $AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag + Cl^-$.

Soluție:

a. Urmînd procedura anterioară (cazul electrodului de calomel saturat, ECS) se scrie mai întîi condiția de echilibru termodinamic $\tilde{\mu}_{Ag^+} + \tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{Ag}$, pentru reacția de electrod invocată, din care, prin dezvoltare, rezultă expresia $E_{rev,Ag^+/Ag} = E^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$ (deoarece $a_{Ag} = 1$ fiind fază pură). Utilizînd condiția de echilibru pentru reacția chimică de precipitare $\tilde{\mu}_{Ag^+} + \tilde{\mu}_{Cl^-} = \tilde{\mu}_{AgCl}$ se obține $K_{ps,AgCl} = \frac{a_{Ag^+} a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$ unde, evident, $K_{ps,AgCl} = e^{-\frac{\mu^o_{Ag^+} + \mu^o_{Cl^-} - \mu^o_{AgCl}}{RT}}$. Înlocuind $a_{Ag^+} = \frac{K_{ps,AgCl}}{a_{Cl^-}}$ (deoarece $a_{AgCl} = 1$ fiind fază pură) în expresia lui $E_{rev,Ag^+/Ag}$ se obține imediat expresia $E_{rev,Ag^+/Ag} = E^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_{sp,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ sau, altfel scris deoarece se referă la același dispozitiv, $E_{rev,AgCl/Ag,Cl^-} = E^o_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ deoarece $E_{rev,Ag^+/Ag} = E_{rev,AgCl/Ag,Cl^-}$ iar $E^o_{AgCl/Ag,Cl^-} = E^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_{sp,AgCl}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b. Urmînd procedura anterioară (cazul electrodului de calomel saturat, ECS) se scrie mai întîi condiția de echilibru termodinamic $\tilde{\mu}_{AgCl} + \tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{Ag} + \tilde{\mu}_{Cl^-}$, pentru reacția de electrod invocată, din care, prin dezvoltare conform expresiilor corespunzătoare, rezultă expresia $E_{rev,AgCl/Ag,Cl^-} = E^o_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ (deoarece $a_{Ag} = 1$ și $a_{AgCl} = 1$ fiind faze pure).

Exemplul 5. Care sunt fazele ce limitează funcționarea electrodului $Ag, AgCl / KCl(sat)$ **parcurs de un curent:**
a. anodic;
b. catodic?

Soluție:
a. În curent anodic trebuie să se păstreze integritatea fazelor pure Ag și KCl.
b. În curent catodic trebuie să se păstreze integritatea fazei pure AgCl.

XV.3.2 Electrozi de lucru

Un electrod de lucru (sau indicator) este constituit din faze care nu au o compoziție chimică constantă, în consecință prezintă un potențial de electrod "cunoscut" dar variabil (dependent de natura și de activitatea speciei electroactive care este analitul și în anumite cazuri de natura și de compoziția chimică a matricei). Evident, un electrod de lucru trebuie să fie o interfață polarizabilă.

Potențialul de electrod de lucru este descris de legea Nernst care este valabilă pentru reacții de electrod rapide și nu este descrisă de legea Nernst pentru reacții de electrod lente.

Natura chimică a fazei conductoare electrice influențează reacția de electrod și chiar reacția chimică care poate fi asociată reacției de electrod.
Geometria fazei conductoare electrice, ba chiar și aceea a celulei electrochimice, influențează procesul de difuziune:

geometrie	difuziune
plană	plană
cilindrică	cilindrică
sferică	sferică.

Scopul unui electrod de lucru este acela de a permite desfășurarea unei reacții de electrod pentru a o studia. Evident, electrodul de lucru este ales în funcție de reacția studiată.

Electrodul de lucru trebuie să aibă o fereastră de potențial cît mai mare în ambele sensuri anodic și catodic, pentru ca o reacție de electrod să poată fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

studiată. Dacă fereastra de potențial este mare in ambele sensuri, atunci reacția de electrod studiată nu interferă cu alte reacții de electrod posibile care au loc cu participarea materialului electrodic.

Forma fizică a fazei conductoare electrice este de asemenea importantă:

- microelectrozi (Pt, Au, C etc.)
  - * pot fi utilizați în volume mici de soluție electrolitică;
  - * pot fi utilizați "in vitro" și de asemenea "in vivo";
  - * căderea ohmică este mică:
  - * curentul utilizat este mic și, în consecință, sunt utilizați în medii cu rezistență electrică ridicată și fără electrolit indiferent (care introduce impurități ce deranjează pentru că electrolitul indiferent este foarte concentrat);
  - * în voltametria cu baleiere este posibilă utilizarea vitezelor de baleiere mari;
  - * asigură o difuziune crescută;
  - * ridică interesul pentru celula electrochimică cu doi electrozi;
  - * conduc la o concentrare mai eficace prin metoda redizolvării anodice prin voltametrie;
- (macro)electrozi (Pt, Au, Ag, Hg, C etc.)
  - * pot fi utilizați în volume mari de soluție electrolitică;
  - * căderea ohmică este mare;
  - * curentul utilizat est mare și, în consecință, sunt utilizați în medii cu rezistență electrică mică și cu electrolit indiferent (conținînd deci impurități ce deranjează pentru că electrolitul indiferent este foarte concentrat);
  - * în voltametria cu baleiere nu este posibilă utilizarea decît a vitezelor de baleiere mici;
  - * asigură difuziune normală, obișnuită;
  - * sunt utilizați în celule electrochimice cu trei electrozi.

Electrozi redox sau electrozi de speța zero

Aceștia nu conțin fază solidă electroactivă, ci o fază inertă (Pt, Au) care servește numai la transportul (și la transferul) electronilor și care sunt introduși într-o soluție electrolitică conținînd speciile electroactive O și R (Fe^{3+} și Fe^{2+}, Ce^{4+} și Ce^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $[Fe(CN)_6]^{4-}$ etc.) sau O, R și H^+ sau OH^- (MnO_4^-, H^+ și Mn^{2+}, $C_6H_4O_2$, H^+ și $C_6H_4(OH)_2$ etc.).

Electrodul redox

-simplu Pt/O/R Pt/Fe^{3+}/Fe^{2+} $Fe^{3+}+e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* presupunînd un schimb de valență al ionilor fără ca aceasta să provoace o modificare în compoziția lor;
* potențialul de electrod redox simplu fiind determinat de raportul dintre activitățile ionilor în cele două stări de oxidare diferite:

$$E_{rev,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (XV.29)$$

-complex $Pt/MnO_4^-,8H^+/Mn^{2+}$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

* presupunînd un schimb de valență a ionilor și, de asemenea, un schimb al compoziției lor;
* potențialul de electrod redox complex fiind determinat nu numai de activitățile particulelor oxidate și reduse, dar de asemenea de activitatea ionilor H^+:

$$E_{rev,MnO_4^-,8H^+/Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-,8H^+/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-}a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad (XV.30)$$

Iată de ce studiul relației dintre potențialul de electrod și pH-ul soluției electrolitice poate da informații asupra naturii reacției de electrod.

Exemplul 6. Pentru electrodul redox implicînd speciile electroactive Hg^{2+} și Hg_2^{2+} să se scrie:

a. ecuația reacției de electrod;

b. expresia ecuației Nernst.

Soluție:

a. Reacția de electrod este: $2Hg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Hg_2^{2+}$.

b. Ecuația Nernst este: $E_{rev,2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = E^{\circ}_{2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Hg^{2+}}}{a_{Hg_2^{2+}}}$.

Exemplul 7. Pentru electrodul $Pt/C_6H_4O_2,C_6H_6O_2;H^+$ să se scrie:

a. ecuația reacției de electrod;

b. expresia ecuației Nernst în funcție de pH.

Cu cît se modifică potențialul reversibil de electrod dacă pH-ul:

c. crește cu o unitate;

d. descrește cu o unitate?

Soluție:

a. Reacția de electrod este: $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow C_6H_6O_2$ ($C_6H_4O_2$ fiind p-benzochinona iar $C_6H_6O_2$ fiind hidrochinona).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b. Ecuația Nernst: $E_{rev,C_6H_4O_2,2H^+/C_6H_6O_2} = E^o_{C_6H_4O_2,2H^+/C_6H_6O_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{C_6H_4O_2}a^2_{H^+}}{a_{C_6H_6O_2}}$.

Ținînd cont de expresia $pH = -\log a_{H^+}$ rezultă că ecuația Nernst descriind E_{rev} este

$$E_{rev,C_6H_4O_2,2H^+/C_6H_6O_2} = E^o_{C_6H_4O_2,2H^+/C_6H_6O_2} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\lg\frac{a_{C_6H_4O_2}}{a_{C_6H_6O_2}} - 2{,}3\frac{RT}{F}pH$$

c. Cînd pH-ul crește cu o unitate concentrația protonilor descreşte de 10 ori şi, prin urmare, se produce o scădere a potențialului reversibil de electrod cu: $\Delta E_{rev} = \frac{RT}{2F}\ln 10^{-2} = -\frac{RT}{F}\ln 10 = -25{,}7\ln 10 = -59{,}2$ mV la 25°C sau ținînd cont de expresia cu pH – ul : $\Delta E_{rev} = -2{,}3\frac{RT}{F}\Delta pH = -2{,}3\frac{RT}{F}$ mV $= -59{,}2$ mV la 25°C, deoarece $\Delta pH = 1$ (implicit puterea oxidantă scade).

d. Cînd pH-ul scade cu o unitate concentrația protonilor creşte de 10 ori şi, prin urmare, se produce o creştere a potențialului reversibil de electrod cu $\Delta E_{rev} = \frac{RT}{2F}\ln 10^2 = \frac{RT}{F}\ln 10 = 25{,}7\ln 10 = 59{,}2$ mV la 25°C sau ținînd cont de expresia cu pH – ul : $\Delta E_{rev} = -2{,}3\frac{RT}{F}\Delta pH = 2{,}3\frac{RT}{F}$ mV $= 59{,}2$ mV la 25°C, $\Delta E_{rev} = -2{,}3\frac{RT}{F}\Delta pH = 2{,}3\frac{RT}{F}$ mV $= 59{,}2$ mV la 25°C deoarece $\Delta pH = -1$ (implicit puterea oxidantă creşte).

Exemplul 8. Să se calculeze potențialul reversibil de electrod al electrodului $Pt/Fe^{3+},Fe^{2+}$ **dacă potențialul standard este** $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ V **iar concentrațiile celor două specii electroactive sunt** $[Fe^{3+}] = 0{,}005$ M **şi** $[Fe^{2+}] = 0{,}1$ mM.

Soluție:
Utilizînd expresia (XV.29) dar cu concentrațiile în loc de activități $E_{rev,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ se obține $E_{rev,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 871{,}5$ mV la 25°C.

Electrozi de speța întîi

Există fie electrozi metalici M/M^{z+} cu potențialul de electrod determinat de cationii metal:

$$E_{rev,M^{z+}/M} = E^o_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} \qquad M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M \qquad \text{(XV.31)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(pentru că a_M=1 pentru o fază pură), fie electrozi nemetalici Me/Me^{z-} cu potențialul de electrod determinat de anionii nemetalici:

$$E_{rev,Me^{z-}/Me} = E^{o}_{Me^{z-}/Me} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Me^{z-}}} \qquad Me+ze^{-} \Leftrightarrow Me^{z-} \qquad (XV.32)$$

$$= E^{o}_{Me^{z-}/Me} - \frac{RT}{zF}\ln a_{Me^{z-}}$$

(pentru că a_M=1 pentru o fază pură).

Electrozii metalici de speța întîi au o mare importanță practică şi sunt mult mai uşor de realizat decît cei nemetalici. În cazul celor din urmă, pentru că vrem să măsurăm valoarea potențialului de electrod, suntem nevoiți să introducem o fază metalică conductoare chimic pasivă sau nobilă.

Electrozi de speța a doua

Sunt constituiți dintr-un metal acoperit de un strat al compusului său foarte greu solubil (sare, oxid sau hidroxid) şi introdus într-o soluție electrolitică conținînd acelaşi anion ca şi compusul greu solubil al metalului ce formează electrodul. Evident, faza metalică este în echilibru cu faza compusului greu solubil.

Electrodul se scrie:

$$M, M_m^{z_M} X_x^{z_X} \,/\, X^{z_X} \qquad (XV.33)$$

reacția de electrod fiind următoarea:

$$M_m X_x (pp) + zme^{-}(M) \Leftrightarrow mM(M) + xX^{z_X}(S) \qquad (XV.34)$$

iar potențialul de electrod fiind:

$$E_{rev,M_mX_x/mM,xX^{zX}} = E^{o}_{M_mX_x/mM,xX^{zX}} + \frac{RT}{zmF}\ln\frac{a_{M_mX_x}}{a_M^m a_{X^{zX}}^x} \qquad (XV.35)$$

Cum pentru o fază pură a_M=1, $a_{M_mX_x}$=1, atunci avem:

$$E_{rev,M_mX_x/mM,xX^{zX}} = E^{o}_{M_mX_x/mM,xX^{zX}} - \frac{xRT}{zmF}\ln a_{X^{zX}}^x \qquad (XV.36)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potențialul de electrod al unui electrod de speța a doua este deci determinat de activitatea anionilor compusului greu solubil ce formează electrodul. Valorile potențialelor de electrod ale electrozilor de speța a doua sunt stabile şi uşor reproductibile. Aceşti electrozi sunt frecvent utilizați ca semicelule standard sau electrozi de referință, față de care se măsoară potențialele altor electrozi. Condiția care transformă electrodul de speța a doua în electrod de referință este: soluția electrolitică care conține anionul X^{zx} trebuie să fie suprasaturată pentru ca activitatea anionului să fie constantă.

Potențialul standard de electrod al electrozilor de speța a doua este:

$$E^{o}_{M_mX_\nu/mM,xX^{zx}} = \frac{\mu^{o}_{M_mX_\nu} + zm\mu_{e^-} - (m\mu^{o}_{M} + x\mu^{o}_{X^{zx}})}{zmF} \qquad \text{(XV.37)}$$

Cum potențialul standard de electrod al unui electrod de speța întîi este dat de ecuația:

$$E^{o}_{M^{zM}/M} = \frac{\mu^{o}_{M^{zM}} + z\mu_{e^-} - \mu^{o}_{M}}{zF} \qquad \text{(XV.38)}$$

rezultă următoarea egalitate între cele două potențiale standard de electrod:

$$\begin{aligned} E^{o}_{M_mX_\nu/mM,xX^{zx}} &= E^{o}_{M^{zM}/M} + \frac{\mu^{o}_{M_mX_\nu} - (m\mu^{o}_{M} + x\mu^{o}_{X^{zx}})}{zmF} \\ &= E^{o}_{M^{zM}/M} + \frac{RT}{zmF}\ln\frac{a^{m}_{M^{zM}}a^{x}_{X^{zx}}}{a_{M_mX_\nu}} \\ &= E^{o}_{M^{zM}/M} + \frac{RT}{zmF}\ln a^{m}_{M^{zM}}a^{x}_{X^{zx}} \\ &= E^{o}_{M^{zM}/M} + \frac{RT}{zmF}\ln K_{ps,M_mX_\nu} \end{aligned} \qquad \text{V.39)}$$

pentru că expresia constantei produsului de solubilitate este:

$$K_{ps,M_mX_\nu} = e^{\frac{\mu^{o}_{M_mX_\nu} - (m\mu^{o}_{M} + x\mu^{o}_{X^{zx}})}{RT}} = e^{\frac{zmF(E^{o}_{M_mX_\nu/mM,xX^{zx}} - E^{o}_{M^{zM}/M})}{RT}} \qquad \text{(XV.40)}$$

iar $a_{M_mX_x}=1$.

Exemple de electrozi de speța a doua:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Ag,AgCl/Cl^-$: saturat, 1N sau 0,1N;
$Hg,Hg_2Cl_2/Cl^-$: saturat, 1N sau 0,1N;
$Hg,HgO/OH^-$ $HgO+H_2O+2e^- \Leftrightarrow Hg+2OH^-$

acest ultim electrod fiind reversibil nu numai față de ionii oxidril, dar de asemenea față de ionii de hidrogen (datorită faptului că produsul ionic al apei trebuie să fie respectat pentru toată soluția apoasă electrolitică) şi chiar față de ionii metalului ce formează electrodul, cum este cazul tuturor electrozilor de speța a doua.

Exemplul 9. În cazul electrodului de speța a doua $Sb,Sb_2O_3/OH^-$ să se scrie:

a. reacția de electrod;
b. expresia ecuației Nernst;
c. speciile în raport cu care electrodul dă un răspuns.

Soluție:

a. Reacția de electrod este: $Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \Leftrightarrow 2Sb + 6OH^-$.

b. Ecuația Nernst este: $E_{rev,Sb_2O_3,6H_2O/2Sb,6HO^-} = E^o_{Sb_2O_3,6H_2O/2Sb,6HO^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{HO^-}$.

c. Speciile implicate în răspunsul potențiometric al electrodului sunt: Sb^{3+}, OH^- şi, evident, H^+ (protonul şi hidroxilul sunt specii conjugate).

Exemplul 10. De ce speță este electrodul $Zn,ZnC_2O_4,CaC_2O_4/Ca^{2+}$ şi care sunt speciile în raport cu care el culege un răspuns potențiometric?

Soluție:
Este de speța III. Iată spețele intermediare şi speciile determinante de potențial: speța I Zn/Zn^{2+} (Zn^{2+}), speța II $Zn,ZnC_2O_4/C_2O_4^{2-}$ ($C_2O_4^{2-}$).

XV.3.3 Contraelectrozi

Un contraelectrod (sau un electrod auxiliar) este utilizat în scopul completării circuitului de polarizare şi permiterii trecerii curentului electric între electrodul de lucru (unde are loc reacția de electrod studiată) şi contraelectrodul.
Geometria, dimensiunile, plasarea si natura contraelectrodului:

- nu au nici o importanță în soluțiile electrolitice cu concentrație mică a speciilor electroactive sau în celulele cu volum mare;
- au importanță în soluțiile electrolitice cu concentrație mare a speciilor electroactive sau în celulele cu volum mic.

În general un contraelectrod trebuie sa îndeplinească cîteva condiții:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

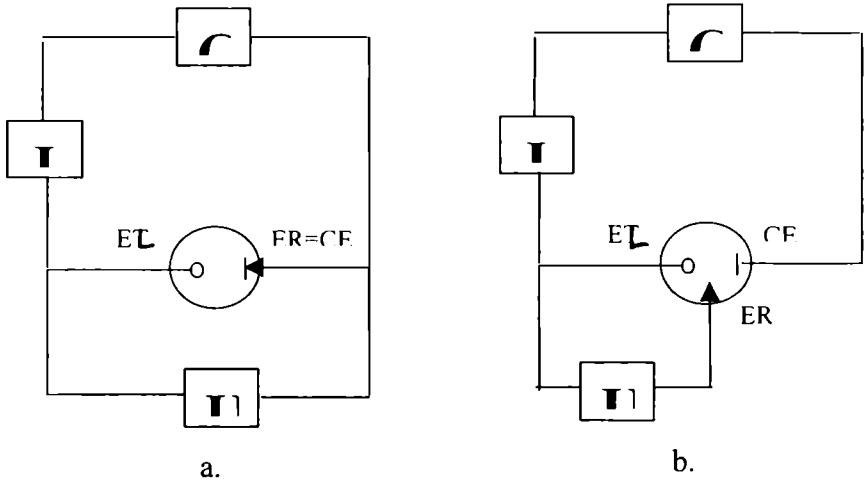
- aria să fie mare, mult mai mare decît cea a electrodului de lucru, dacă este o interfață cu grad mare de polarizabilitate, astfel ca reacția de electrod să fie provocată de supratensiuni mici;
- interfața electrodică trebuie să fie pe cît de nepolarizabilă posibil pentru ca reacția de electrod ce se desfăşoară la electrod să fie provocată de supratensiuni mici;
- dacă produşii de reacție ai electrodului interferă cu reactivii reacției de electrod ce se desfăşoară la electrodul de lucru atunci contraelectrodul este izolat într-o semicelulă legată la celula principală printr-o punte de sare.

Se utilizează drept electrod auxiliar Pt, Au, C sub formă de placă sau de rețea.

XV.3.4 Addenda

În celulele electrochimice cu doi electrozi (figura 9a), electrozii de referință şi cei auxiliari sunt un singur şi acelaşi electrod avînd două obiective contrare:

- ca electrod de referință, el trebuie să conserve potențialul constant în timpul aplicării polarizării electrice asupra celulei electrochimice;
- ca electrod auxiliar, el trebuie să permită trecerea curentului şi, ca atare, trebuie să se îndepărteze de potențialul de echilibru.



a. b.

Figura 9. Celule model cu doi (a) şi cu trei electrozi (b)
(G: generator; I: miliampermetru; U: milivoltmetru.)

În celulele electrochimice cu trei electrozi (figura 9b), electrodul de referință este separat de cel auxiliar, fiecare exercitîndu-şi propriul său rol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XVI

REACȚIA DE ELECTROD ȘI CELULA ELECTROCHIMICĂ

XVI.1 Celule electrochimice producătoare de energie electrică și de energie chimică

Ținînd cont de natura reacției de electrod (există două tipuri de reacții de electrod din punct de vedere termodinamic: reacții spontane și reacții nespontane) distingem două tipuri fundamentale de celule electrochimice:

- pila galvanică: care generează energia electrică pe seama energiei chimice ca urmare a desfășurării spontane a două reacții de electrod, cîte una pentru fiecare electrod;
- celula de electroliză: care generează energia chimică pe seama energiei electrice ca urmare a desfășurării nespontane a două reacții de electrod, cîte una pentru fiecare electrod.

XVI.1.1 Pila galvanică sau generator electrochimic în descărcare

Pila galvanică este o celulă electrochimică în care tem (tem=tensiune electromotoare) nu este nulă (din contră este pozitivă) și care, în consecință, poate debita un curent dacă este legată la un circuit rezistiv exterior.
Reacții de electrod spontane au loc simultan la cei doi electrozi:

- reacția de oxidare pe suprafața anodului care este polul negativ (-);
- reacția de reducere pe suprafața catodului care este polul pozitiv (+).

Schema pilei galvanice propuse studiului este următoarea:

$$(-)\ Pt/R_1//O_2/Pt\ (+) \qquad (XVI.1)$$

și ea corespunde următoarei reacții globale:

$$R_1 + O_2 \xrightarrow{\text{decurge în acest sens}} \qquad (XVI.2)$$

între reducătorul R_1 și oxidantul O_2; această reacție globală este spontană în acest sens, adică $\Delta G<0$, $E_{cel}>0$ ($E_2>E_1$).

Pentru a înțelege funcționare pilei este importantă figura 10.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La electrodul din stînga, pentru că soluția electrolitică nu conține decît R_1, singura reacție de electrod posibilă este oxidarea lui R_1 la O_1. R_1 cedează electronii. În consecință, electrodul de Pt se reduce, adică primește electroni care se deplasează, în circuitul exterior, de la stînga la dreapta. Electrodul devine deci anod.

Electronii se îndreaptă spre electrodul din dreapta. Aici, pentru că soluția electrolitică nu conține decît O_2, singura reacție de electrod posibilă este reducerea lui O_2 la R_2. O_2 primește electronii. În consecință, electrodul de Pt se oxidează, adică el cedează electroni care se deplasează, în circuitul exterior, de la stînga la dreapta. Electrodul devine deci catod.

În fiecare soluție electrolitică curentul este transportat de ionii pozitivi în sensul cîmpului electric și de ionii negativi în sens contrar cîmpului electric.

În puntea de sare cationul K^+ migrează către catod și anionul Cl^- migrează către anod sub acțiunea cîmpului electric.

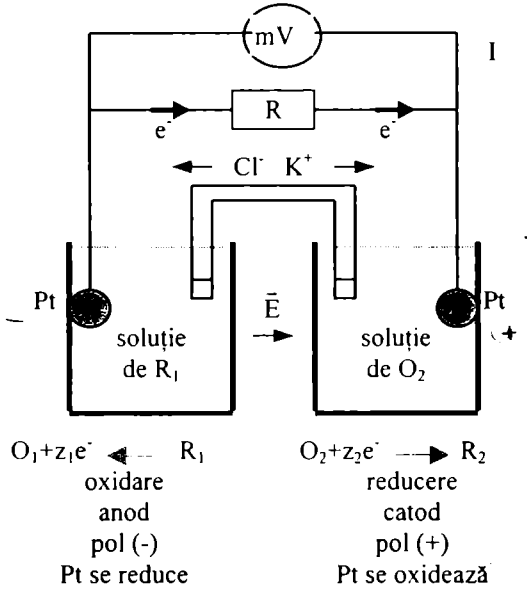


Figura 10. Schema de principiu a unei pile

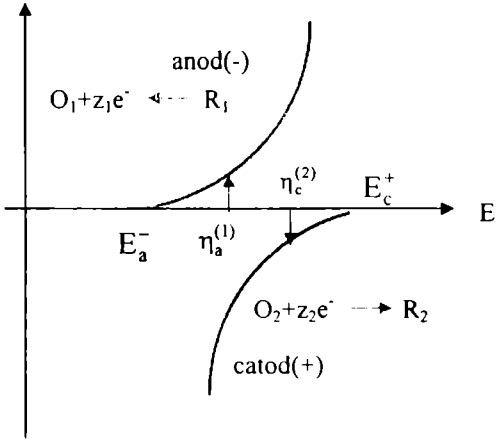


Figura 11. Curbele de polarizare de la electrozi în cazul unei pile

În acest mod, o pilă galvanică sau un acumulator în descărcare convertește entalpia liberă a reacției în energie electrică. La sfîrșitul descărcării, dacă reacțiile de electrod, ca de altfel și reacția globală, sunt reversibile, rezultă o celulă de electroliză:

$$(-)\ Pt/O_1//R_2/Pt\ (+) \qquad (XVI.3)$$

inaptă să furnizeze energia electrică spontan.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alurile curbelor de polarizare (a se vedea figura 11) explică funcționarea fiecărei reacții de electrod. Curba anodică descrie oxidarea şi curba catodică descrie reducerea.

Cînd prin pilă nu circulă curent, tensiunea de curent nul care este tem a pilei, este:

$$E_{I=0,pila} = (E_c^+ - E_a^-)_{I=0} \qquad \text{(XVI.4)}$$

În afara echilibrului, cînd pila debitează un curent, la electrozi se desfăşoară reacții de electrod care pentru a se produce consumă o parte din energie pentru a produce reacția anodică (este vorba de supratensiunea anodică $\eta_a^{(1)} > 0$) şi reacția catodică (este vorba despre supratensiunea catodică $\eta_c^{(2)} < 0$). Avem deci tensiunea pilei la descărcare:

$$\begin{aligned} E_{I\neq 0.pila} &= E_{I=0,pila} - P_{pila} \\ &= E_{I=0,pila} - P_\eta \end{aligned} \qquad \text{(XVI.5)}$$

unde, evident, polarizarea P_{pila}, reprezentînd variația totală, globală a tensiunii electrice a pilei la descărcare, este chiar între variația totală, P_η, a potențialelor de electrod (anod şi catod):

$$P_{pila} = P_\eta \qquad \text{(XVI.6)}$$

fiind, la rîndul său, suma algebrică a variațiilor potențialelor de electrod (anod şi catod) care sunt, de fapt, supratensiunile la care se desfăşoară cele două reacții de electrod:

$$P_\eta = \eta_a^{(1)} - \eta_c^{(2)} \qquad \text{(XVI.7)}$$

Cînd pila galvanică funcționează:

$$E_{I\neq 0,pila} < E_{I=0,pila} \qquad \text{(XVI.8)}$$

pentru că o parte a tem este cheltuită pentru producerea celor două reacții de electrod ($P_\eta > 0$).

XVI.1.2 Celula de electroliză sau acumulator în încărcare

Celula de electroliză este o celulă electrochimică în care tcem (tcem=tensiune contra-electromotoare) este negativă şi care, în consecință, nu poate debita un curent cînd este legată la un circuit rezistiv exterior.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacția globală a electrolizorului şi, de asemenea, reacțiile de electrod nu sunt spontane (adică $\Delta G>0$, $E_{cel}<0$ ($E_2<E_1$)). Impunînd între electrozii unui electrolizor, o tensiune electrică superioară tensiunii sale de curent nul, cu ajutorul unui generator electric exterior, putem realiza reacții de electrod la interfața electrodică (adică se trace de la $\Delta G>0$ la $\Delta\tilde{G}<0$, unde $\Delta\tilde{G}=\Delta G+zFE$ este variația de entalpie liberă electrochimică definită ca $\tilde{G}=G+zF\Phi$).

Reacțiile de electrod, la început nespontane, devin posibile şi au loc simultan la cei doi electrozi:

- reacția de oxidare pe suprafața anodului care este polul pozitiv (+);
- reacția de reducere pe suprafața catodului care este polul negativ (-).

Schema pilei galvanice propuse studiului este următoarea:

$$(-)\ Pt/O_1//R_2/Pt\ (+) \qquad (XVI.9)$$

avînd ca reacție globală o reacție nespontană între doi reactanți inițiali O_1 şi R_2:

$$O_1 + R_2 \xrightarrow{\text{nu decurge in acest sens}} \qquad (XVI.10)$$

Reacția globală rămîne nespontană în acest sens atît cît, avînd $\Delta G>0$, $\Delta\tilde{G}$ rămîne nenegativă.

Pentru a înțelege mai bine funcționarea unui electrolizor este importantă figura 12.

Impunînd, electrozilor unui electrolizor, o tensiune electrică superioară tensiunii sale de curent nul, potențialele de electrod iau valorile necesare pentru ca reacțiile de electrod să se producă.

La electrodul din stînga, pentru că soluția electrolitică nu conține decît O_1, singura reacție de electrod posibilă este reducerea acestuia la R_1. O_1 primeşte electroni de la polul negativ al sursei. În consecință, electrodul de Pt se oxidează, adică el cedează electronii care sunt trimişi de sursa de energie electrică, prin circuitul exterior, către electrodul din stînga. El devine astfel catod.

Electrodul din dreapta, pentru că soluția electrolitică nu conține decît R_2, singura reacție de electrod posibilă este oxidarea acestuia la O_2. R_2 cedează electronii (electronii sunt extraşi de către polul pozitiv al sursei de energie electrică de la electrodul din dreapta). În consecință, electrodul de Pt se reduce, adică primeşte electroni care se deplasează, în circuitul exterior, de la dreapta la stînga. El devine astfel anod.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

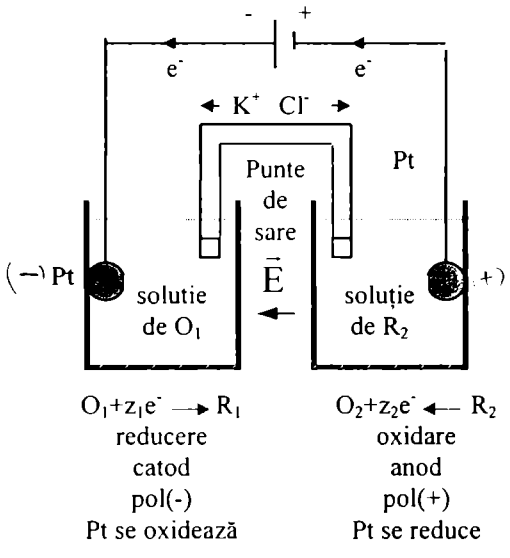


Figura 12. Schema de principiu a unui electrolizor

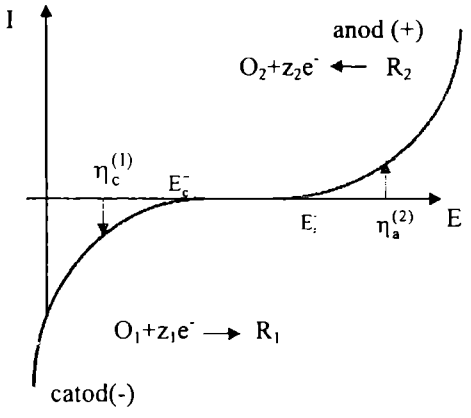


Figura 13. Curbele de polarizare de la electrozi în cazul unui electrolizor

În fiecare soluție electrolitică curentul este transportat de ionii pozitivi în sensul cîmpului electric şi de ionii negativi în sens contrar cîmpului electric.

În puntea de sare cationul K^+ migrează spre catod şi anionul Cl^- migrează spre anod sub acțiunea cîmpului electric.

În acest mod, o celulă electrolitică sau un acumulator în încărcare converteşte energia electrică venită din exterior în energie chimică (deci în produşi de reacție, aici R_1 şi O_2). La sfîrşitul operației de încărcare rezultă astfel o pilă galvanică dacă reacțiile de electrod, ca şi reacția globală, sunt reversibile:

$$(-)\ Pt/R_1//O_2/Pt\ (+) \qquad (XVI.11)$$

aptă pentru a furniza, din nou, energie electrică în mod spontan.

Alurile curbelor de polarizare (vezi figura 13) explică funcționarea fiecărei reacții de electrod. Curba anodică descrie oxidarea şi curba catodică descrie reducerea.

Dacă prin electrolizor nu trece curent, tensiunea de curent nul care este tcem pilei, este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{I=0,electrolizor} = (E_c^- - E_a^+)_{I=0} < 0 \qquad \text{(XVI.12)}$$

În afara echilibrului, cînd electrolizorul generează produşii R_1 şi O_2 pe seama energiei electrice provenită din exterior, la electrozi de desfăşoară reacţii de electrod care consumă o parte a energiei pentru a produce reacţia anodică (adică supratensiunea anodică $\eta_a^{(2)}>0$) şi reacţia catodică (adică supratensiunea catodică $\eta_c^{(1)}<0$). Avem deci tensiunea unui acumulator în încărcare care se exprimă în funcţie de tensiunea de curent nul şi de polarizarea electrolizorului $P_{electrolizor}$:

$$\begin{aligned} E_{I\neq 0,electrolizor} &= E_{I=0,electrolizor} + P_{electrolizor} \\ &= E_{I=0,electrolizor} + P_\eta \end{aligned} \qquad \text{(XVI.13)}$$

unde, evident, polarizarea $P_{electrolizor}$, reprezentînd variaţia totală, globală a tensiunii electrice a electrolizorului în încărcare, este chiar variaţia totală, P_η, a potenţialelor de electrod (a anodului şi a catodului):

$$P_{electrolizor} = P_\eta \qquad \text{(XVI.14)}$$

care este, la rîndul său, suma algebrică a variaţiilor potenţialelor de electrod (a anodului şi a catodului) care sunt, de fapt, supratensiunile sub care se desfăşoară cele două reacţii de electrod:

$$P_\eta = \eta_c^{(1)} - \eta_a^{(2)} \qquad \text{(XVI.15)}$$

Deci cînd electrolizorul funcţionează avem ($E_{I\neq 0,electrolizor}$ fiind mai negativ decît $E_{I=0,electrolizor}$):

$$\left|E_{I\neq 0,electrolizor}\right| > \left|E_{I=0,electrolizor}\right| \qquad \text{(XVI.16)}$$

pentru că o parte a tem este cheltuită pentru producerea celor două reacţii de electrod care altfel nu sunt posibile ($P_\eta<0$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XVI.2 Termodinamica pilelor galvanice

XVI.2.1 Variația tensiunii de curent nul cu temperatura. Deducerea mărimilor termodinamice

Tensiunea electrică reversibilă (sau tensiunea de curent nul sau tem) a unei pile galvanice care funcționează reversibil este o mărime măsurabilă în valoare absolută. Este posibilă studierea variației cu temperatura, obținînd o dependență între tensiunea reversibilă $E_{rev,pila} = E_{I=0,pila}$ și temperatură de unde putem obține derivata $(\frac{dE_{rev,pila}}{dT})_{P,n_i}$ care constituie coeficientul de temperatură al pilei galvanice. Termenul $zFT(\frac{dE_{rev,pila}}{dT})_{P,n_i}$ reprezintă o energie schimbată între sistemul electrochimic (pila) și mediul exterior pentru menținerea temperaturii constante pentru sistemul în curs de funcționare.

Avînd aceste mărimi și utilizînd relațiile termodinamice corespunzătoare, se pot obține următoarele mărimi termodinamice: ΔG, ΔH și ΔS ce caracterizează reacția globală a pilei.

Astfel, energia liberă Gibbs, ΔG, este dată de formula:

$$\Delta G = -zFE \qquad \text{(XVI.17)}$$

variația entalpiei ΔH este dată de formula:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S \\ &= \Delta G - T[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}]_{P,n_i} \\ &= -zFE - T[\frac{\partial(-zFE)}{\partial T}]_{P,n_i} \\ &= -zFE + zFT(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i} \end{aligned} \qquad \text{(XVI.18)}$$

și, în final, variația entropiei este dată de formula:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \\ &= zF(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i} \end{aligned} \qquad \text{(XVI.19)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci energia electrică generată de reacția globală a pilei este dată de următoarea formulă:

$$zFE = -\Delta H + zFT(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i} \qquad \text{(XVI.20)}$$

Pentru cea mai mare parte a pilelor galvanice, coeficientul de temperatură este pozitiv și, în consecință, pila absoarbe căldură din exterior în timpul funcționării (adică tinde să se răcească, deci temperatura sistemului tinde să scadă, dacă pila funcționează în condițiile unei izolări calorifuge (schimbul căldurii cu mediul exterior nu este posibil)) și energia electrică furnizată este superioară energiei chimice consumate. Sistemul transformă în energie electrică, nu numai cantitatea de căldură corespunzătoare efectului termic al reacției globale (-ΔH) dar și o cantitate de căldură suplimentară egală cu $zFT(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i}$ care este împrumutată de la mediul exterior.

- * dacă ΔH<0, adică reacția globală este exotermă, atunci răcirea sistemului nu este foarte sensibilă;
- * dacă ΔH>0, adică reacția globală este endotermă, atunci răcirea sistemului este foarte sensibilă.

Exemplul 11. Pentru celula $Cd/Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}} = 1)//Ag^{+}(a_{Ag^{+}} = 1)/Ag$ **se cunosc potențialele standard** $E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}405\ V$ **și** $E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}799\ V$ **iar** $\Delta H^{o} = -135{,}97\ kJ \cdot mol^{-1}$.

a. Să se indice reacția de electrod, funcția și semnul fiecărui electrod.

b. Să se scrie reacția globală a pilei.

c. Să se calculeze mărimile ΔG^{o} **și** ΔS^{o} **pentru reacția globală.**

d. Să se calculeze $(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i}$

Soluție:

a. Electrodul Cd/Cd^{2+}: anod (-), $Cd^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cd$

Electrodul Ag/Ag^{+}: catod (+), $Ag^{+} + e^{-} \Leftrightarrow Ag$

b. Reacția globală: $Cd + 2Ag^{+} \Leftrightarrow Cd^{2+} + 2Ag$

c. $\Delta G^{o} = -zFE^{o} = -2\ val \cdot mol^{-1} \cdot 96500\ C \cdot val^{-1} \cdot 0{,}675\ V = -130330\ J \cdot mol^{-1}$

$$\Delta S^{o} = \frac{\Delta H^{o} - \Delta G^{o}}{T} = \frac{-135970 - (-130330)}{298} = -18{,}9\ J \cdot K^{-1}$$

d. Utilizînd relația (XVI.28) rezultă că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(\frac{\partial E}{\partial T})_{P,n_i} = \frac{\Delta S}{zF} = \frac{-18{,}9\ J \cdot K^{-1}\Delta S}{2\ val \cdot mol^{-1} \cdot 96500\ C \cdot val^{-1}} = -9{,}8 \cdot 10^{-5}\ V \cdot K^{-1}$$

XVI.2.2 Legea Nernst. Deducerea termodinamică a legii Nernst pentru celula electrochimică $Pt/O_1/R_1//O_2/R_2/Pt$

Fie celula electrochimică:

$$(-)Pt/O_1/R_1//O_2/R_2/Pt(+) \qquad \text{(XVI.21)}$$

în care există de asemenea ioni proveniți din electrolitul suport (indiferent sau spectator sau suport) care minimizează efectul cîmpului electric în cele două faze electrochimice. În plus acționează condiția $E_{rev,O_1/R_1} < E_{rev,O_2/R_2}$ care determină polaritatea celulei.

Dacă se află în starea de echilibru (curentul fiind nul în celulă) atunci tensiunea reversibilă a celulei este:

$$\begin{aligned} E_{rev,cel} &= E_{rev,O_2/R_2} + E_{jl} - E_{rev,O_1/R_1} \\ &= E_{rev,O_2/R_2} - E_{rev,O_1/R_1} \end{aligned} \qquad \text{(XVI.22)}$$

unde pentru că în cele două soluții electrolitice concentrațiile electrolitului indiferent sunt foarte mari, potențialul de joncțiune lichid a fost considerat nul:

$$E_{jl} = (\Phi_{sol,2} - \Phi_{sol,1})_{I=0} \qquad \text{(XVI.23)}$$

În orice caz această diferență este foarte mică (are natura unui potențial de difuziune între cele două faze în care electrolitul suport se găsește în concentrația cea mai mare).

Ținînd cont de reacțiile de electrod (considerate ca fiind rapide) și de potențialele de electrod corespunzătoare:

$$Pt/O_1/R_1 \qquad O_1 + ze^- \Leftrightarrow R_1 \qquad E_{rev,O_1/R_1} = E^o_{O_1/R_1} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \qquad \text{(XVI.24)}$$

$$Pt/O_2/R_2 \qquad O_2 + ze^- \Leftrightarrow R_2 \qquad E_{rev,O_2/R_2} = E^o_{O_2/R_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \qquad \text{(XVI.25)}$$

tensiunea reversibilă este dată de relația:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{rev,cel} = E_{rev,O_2/R_2} - E_{rev,O_1/R_1}$$

$$= E^o_{O_2/R_2} - E^o_{O_1/R_1} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2} a_{R_1}}{a_{R_2} a_{O_1}} \qquad \text{(XVI.26)}$$

$$= E^o_{cel} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2} a_{R_1}}{a_{R_2} a_{O_1}}$$

tensiunea standard a celulei fiind diferența celor două potențiale standard:

$$E^o_{cel} = E^o_{O_2/R_2} - E^o_{O_1/R_1} \qquad \text{(XVI.27)}$$

care decid, evident, semnul tensiunii standard a celulei.

Deoarece celula electrochimică (XVI.21) funcționează ca o pilă galvanică (avînd $E_{rev,O_1/R_1} < E_{rev,O_2/R_2}$) atunci la electrodul din stînga are loc o reacție netă de oxidare:

$$O_1 + ze^- \longleftarrow R_1 \qquad \text{(XVI.28)}$$

şi la electrodul din dreapta are loc o reacție netă de reducere:

$$O_2 + ze^- \longrightarrow R_2 \qquad \text{(XVI.29)}$$

şi, în consecință, reacția globală devine:

$$R_1 + O_2 \longrightarrow O_1 + R_2 \qquad \text{(XVI.30)}$$

Această reacție globală se desfăşoară spontan de la stînga la dreapta (în sensul direct) avînd $\Delta G<0$, $E_{rev,pila}>0$. Atunci legea Nernst se scrie:

$$E_{rev,pila} = E^o_{pila} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1} a_{R_2}}{a_{R_1} a_{O_2}} \qquad \text{(XVI.31)}$$

Exemplul 12. Pentru pila $Pt/MnO_4^-, H^+ // Fe^{2+}/Pt$ **să se scrie:**

a. expresia tensiunii reversibile a pilei;

b. expresia tensiunii standard a pilei

dacă potențialul de joncțiune lichidă este practic nul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:

a. Reacțiile de electrod sunt:

anod (-): $Fe^{3+} + e^- \leftarrow Fe^{2+}$

catod (+): $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Reacția globală: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

Tensiunea reversibilă a pilei este dată de expresia următoare:

$$E_{rev,pila} = E^o_{pila} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a^5_{Fe^{3+}} a_{Mn^{2+}}}{a^5_{Fe^{2+}} a_{MnO_4^-} a^8_{H^+}}$$

b. Tensiunea standard a pilei este: $E^o_{pila} = E^o_{MnO_4^-, 8H^+ / Mn^{2+}} - E^o_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XVII

PILE DE CONCENTRAȚIE

XVII.1 Generalități

O pilă de concentrație fără transport sau cu transport are următoarele caracteristici comune:

- ea este constituită de două semipile având electrozi identici (la exterior se găsesc doi electrozi reversibili în raport cu aceeaşi reacție de electrod) imersați în soluții electrolitice conținînd acelaşi electrolit electroactiv dar diferind prin activitatea electrolitului:

$$a^{I} < a^{II} \qquad \text{(XVII.1)}$$

- cele două semipile sunt conectate electric la interior şi printr-un circuit caracteristic pentru o pilă galvanică la exterior;
- din cauza inegalității activităților electrolitului, sistemul electrochimic, în ansamblu, nu se găseşte în starea de echilibru care atrage după sine condiția de inegalitate a potențialelor chimice:

$$\mu^{I} < \mu^{II} \qquad \text{(XVII.2)}$$

şi, în consecință, pila trebuie să evolueze către echilibru putînd să debiteze un curent pe o rezistență exterioară pînă cînd activitățile electrolitului în cele două soluții devin egale;

- echilibrul termodinamic este atins dacă potențialele chimice ale electrolitului în cele două soluții electrolitice sunt aceleaşi:

$$\mu^{I}(ech) = \mu^{II}(ech) \qquad \text{(XVII.3)}$$

sau, altfel spus, potențialele electrochimice pentru fiecare ion în cele două soluții electrolitice trebuie să fie egale:

$$\tilde{\mu}^{I}_{M^+}(ech) = \tilde{\mu}^{II}_{M^+}(ech) \qquad \tilde{\mu}^{I}_{A^-}(ech) = \tilde{\mu}^{II}_{A^-}(ech)$$

Aceste două condiții impun egalitatea activităților pentru fiecare ion în cele două soluții electrolitice:

$$a^{I}_{M^+}(ech) = a^{II}_{M^+}(ech) \qquad a^{I}_{A^-}(eq) = a^{II}_{A^-}(eq)$$

Exemplul 13. Pentru pila $Hg(h_1)/HgA/Hg(h_2)$ cu $h_1 > h_2$ (unde h este înălțimea coloanei de Hg) să se indice:

a. reacția de electrod, funcția şi semnul pentru fiecare electrod;

b. reacția globală a pilei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluție:

a. Avînd în vedere relația inițială dintre cele două înălțimi echilibrul se atinge cînd h_1 scade (adică Hg din electrod se oxidează la Hg^{2+} care trece astfel în soluția electrolitică) iar h_2 crește (adică Hg^{2+} din soluția electrolitică se reduce la Hg care trece astfel în electrod). Astfel încît procesele sunt:

electrodul $Hg(h_1)/Hg^{2+}$: anod (-) $Hg^{2+} + 2e^- \leftarrow Hg(h_1)$;

electrodul $Hg(h_2)/Hg^{2+}$: catod (+) $Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg(h_2)$.

b. Reacția globală a pilei este: $Hg(h_1) \rightarrow Hg(h_2)$

Exemplul 14. Pentru pila $Hg, K(a^I)/KCl/K(a^{II}), Hg$ cu $a^I > a^{II}$ să se indice:

c. reacția de electrod, funcția și semnul pentru fiecare electrod;

d. reacția globală a pilei.

Soluție:

a. Avînd în vedere relația inițială dintre cele două activități echilibrul se atinge cînd a^I scade (adică K din electrod se oxidează la K^+ care trece astfel în soluția electrolitică) iar a^{II} crește (adică K^+ din soluția electrolitică se reduce la K care trece astfel în electrod). Astfel încît procesele sunt:

electrodul $HgK(a^I)/K^+$: anod (-) $K^+ + e^- \leftarrow K(a^I)$;

electrodul $HgK(a^{II})/K^+$: catod (+) $K^+ + e^- \rightarrow K(a^{II})$.

b. Reacția globală a pilei este: $K(a^I) \rightarrow K(a^{II})$.

XVII.2 Pile de concentrație fără transport, fără joncțiune lichidă

O pilă de concentrație fără transport are caracteristicele următoare:

- ea este constituită de două semipile avînd electrozi identici (la exterior se găsesc doi electrozi reversibili în raport cu aceeași reacție de electrod și la interior se găsesc de asemenea doi electrozi reversibili în raport cu o altă aceeași reacție de electrod) imersați în soluții electrolitice conținînd același electrolit electroactiv dar diferind prin activitatea electrolitului, $a^I < a^{II}$;
- cele două semipile sunt conectate cu ajutorul unui electrod bipolar la interior și printr-un circuit caracteristic pentru o pilă galvanică la exterior;
- grație conexiunii prin electrodul bipolar, între cele două semipile nu există transport de masă prin difuziune; pentru această rațiune o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

astfel de pilă este adesea numită pilă fără transport sau pilă fără joncțiune lichidă;

- la atingerea echilibrului termodinamic şi potenţialele de electrod ce intervin (sau potenţialele electrice interne (Galvani)) devin egale după cum urmează:

$$E_{anod,st} = E_{catod,dr} \qquad E_{catod,st} = E_{anod,dr}$$

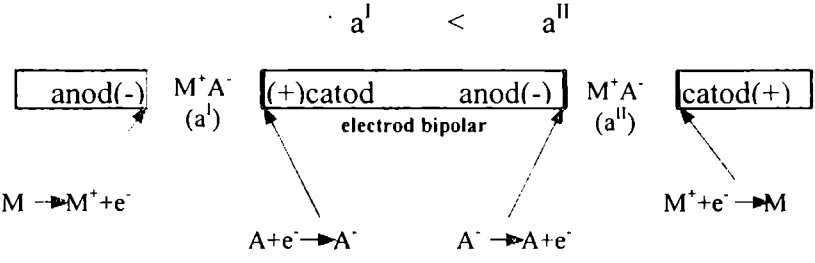
$$\Phi_{anod,st} = \Phi_{catod,dr} \qquad \Phi_{catod,dr} = \Phi_{anod,st}$$

XVII.2.1 Pila cationică

Schemele pilei cationice sunt următoarele:

$$M/M^+A^-(a^I)/A/M^+A^-(a^{II})/M \qquad \text{(XVII.4)}$$

$$\text{electrod}(M^+)/M^+A^-(a^I)/\text{electrod}(A^-)/M^+A^-(a^{II})/\text{electrod}(M^+) \qquad \text{(XVII.4')}$$



Electrozii situaţi la exterior sunt sediul unei aceleaşi reacţii de electrod dar care se desfăşoară totuşi în sensuri contrare. Aceşti electrozi sunt reversibili în raport cu cationul M^+.

Electrozii situaţi la interior, formaţi la contactele electrodului comun cu cele două soluţii electrolitice, sunt sediul unui alte aceleaşi reacţii de electrod dar care se desfăşoară totuşi în sensuri contrare. Aceşti electrozi sunt reversibili în raport cu anionul A^-. Este de notat că una dintre feţele acestui electrod este sediul reacţiei catodice şi cealaltă al reacţiei anodice. Un electrod de acest gen se numeşte bipolar.

Pentru ca activitatea a^I să crească trebuie ca în prima semipilă să se producă speciile M^+ şi A^-, şi, prin urmare, reacţia globală a semipilei trebuie să aibă loc de la stînga la dreapta:

$$M + A \rightarrow M_I^+ + A_I^- \qquad \text{(XVII.5)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ca urmare a desfăşurării a două reacţii de electrod având loc în semipila din stînga:

$$\text{(-)anod} \qquad M \rightarrow M_I^+ + e^- \qquad \text{(XVII.5')}$$

$$\text{(+)catod} \qquad A + e^- \rightarrow A_I^- \qquad \text{(XVII.5'')}$$

Pentru ca activitatea a^{II} să descrească trebuie ca în a doua semipilă să se consume speciile M^+ şi A^-, şi, prin urmare, reacţia globală a semipilei trebuie să aibă loc de la stînga la dreapta:

$$M_{II}^+ + A_{II}^- \rightarrow M + A \qquad \text{(XVII.6)}$$

ca urmare a desfăşurării a două reacţii de electrod având loc în semipila din dreapta:

$$\text{(-)anod } A_{II}^- \rightarrow A + e^- \qquad \text{(XVII.6')}$$

$$\text{(+)catod} \qquad M_{II}^+ + e^- \rightarrow M \qquad \text{(XVII.6'')}$$

Însumînd cele două reacţii globale de semipile se obţine reacţia globală a pilei. Iar reacţia globală ce se produce în pilă atunci cînd 1F C de electricitate pozitivă trece de la stînga la dreapta echivalează cu desfăşurarea unui transport de 1 ion-g de M^+ şi de 1 ion-g de A^- de la a doua semipilă la prima semipilă:

$$M_I^+ + A_I^- \leftarrow M_{II}^+ + A_{II}^- \qquad \text{(XVII.7)}$$

cu toate că, de fapt, un transport în această pilă nu este posibil (pentru că nu există un contact lichid între cele două soluţii electrolitice). Circuitul electric în interiorul pilei este realizat prin electrodul bipolar.

Plecînd de la ecuaţia ce descrie entalpia liberă a reacţiei (XVII.7):

$$\Delta G = \mu_{M_I^+} + \mu_{A_I^-} - (\mu_{M_{II}^+} + \mu_{A_{II}^-}) \qquad \text{(XVII.8)}$$

explicitînd potenţialul chimic după definiţie:

$$\Delta G = \mu^\circ_{M_I^+} + RT\ln a_{M_I^+} + \mu^\circ_{A_I^-} + RT\ln a_{A_I^-} - (\mu^\circ_{M_{II}^+} + RT\ln a_{M_{II}^+} + \mu^\circ_{A_{II}^-} + RT\ln a_{A_{II}^-}) \qquad \text{(XVII.9)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi regrupînd potenţialele chimice standard pentru cation şi pentru anion (cele două soluţii electrolitice fiind apoase avem $\mu^{o}_{M^{+}_{I}} = \mu^{o}_{M^{+}_{II}}$ şi $\mu^{o}_{A^{-}_{I}} = \mu^{o}_{A^{-}_{II}}$) pe de o parte şi termenii în activităţi pe de altă parte, se obţine expresia entalpiei libere a pilei cationice fără transport şi fără joncţiune lichidă:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{M^{+}_{I}} a_{A^{-}_{I}}}{a_{M^{+}_{II}} a_{A^{-}_{II}}} \qquad \text{(XVII.10)}$$

Evident tem a pilei cationice fără transport şi fără joncţiune lichidă este (sarcina transportată fiind 1F C):

$$E^{cat,f}_{pila} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^{+}_{II}} a_{A^{-}_{II}}}{a_{M^{+}_{I}} a_{A^{-}_{I}}} > 0 \qquad \text{(XVII.11)}$$

tem standard $E^{o,cat,f}_{pile}$ fiind nulă, deoarece în cele două semipile se produce o aceeaşi reacţie dar în sensuri contrare.

Relaţia ce descrie tem pilei cationice poate fi scrisă sub formele succesive (înlocuind produsele activităţilor ionice individuale prin activităţile electrolitului în cele două semipile; apoi înlocuind aceste activităţi prin expresiile lor în activităţi medii; în final, utilizînd proprietăţile logaritmilor) iar în final, rezultînd expresia pentru tem a pilei cationice fără transport:

$$\begin{aligned} E^{cat,f}_{pila} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^{+}_{II}} a_{A^{-}_{II}}}{a_{M^{+}_{I}} a_{A^{-}_{I}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{II}_{MA}}{a^{I}_{MA}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a^{II}_{\pm MA})^2}{(a^{I}_{\pm MA})^2} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{II}_{\pm MA}}{a^{I}_{\pm MA}} \end{aligned} \qquad \text{(XVII.12)}$$

XVII.3 Pile de concentraţie cu transport (cu joncţiune lichidă)

O pilă de concentraţie cu transport are caracteristicele următoare:

- ea este constituită de două semipile avînd la exterior doi electrozi identici reversibili în raport cu aceeaşi reacţie de electrod, imersaţi în soluţii electrolitice conţinînd acelaşi electrolit electroactiv dar diferind prin activitatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrolitului, $a^I < a^{II}$ (electrolitul formează, prin dizolvare şi disociere, specia electroactivă);

- cele două semipile sunt conectate, la interior, prin intermediul unei joncţiuni lichide care permite efectuarea transportului ionilor şi unde este localizat potenţialul de joncţiune lichidă sau de difuziune; pentru această raţiune o astfel de pilă este adesea numită pilă cu transport sau cu joncţiune lichidă; la exterior există un circuit caracteristic pentru o pilă galvanică;
- la atingerea echilibrului termodinamic şi potenţialele de electrod ce intervin (sau potenţialele electrice interne (Galvani)) devin egale după cum urmează:

$$E_{anod,st} = E_{catod,dr}$$

$$\Phi_{anod,st} = \Phi_{catod,dr}$$

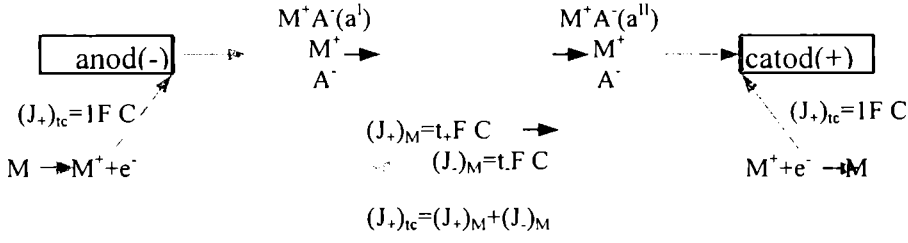
XVII.3.1 Pila cationică

Schemele pilei cationice sunt următoarele:

$$M/M^+A^-(a^I) : M^+A^-(a^{II})/M \qquad \text{(XVII.13)}$$

$$\text{electrod}(M^+)/M^+A^-(a^I) : M^+A^-(a^{II})/\text{electrod}(M^+) \qquad \text{(XVII.13')}$$

$$a^I < a^{II}$$



Electrozii situaţi la exterior sunt sediul unui aceleaşi reacţii de electrod dar care se desfăşoară totuşi în sensuri contrare. Aceşti electrozi sunt reversibili în raport cu cationul M^+.

Fie că 1F C de electricitate pozitivă trece prin pilă de la stînga la dreapta:

- la electrodul din stînga are loc reacţia anodică de electrod:

$$M \longrightarrow M^+ + e^- \qquad \text{(XVII.14)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care dă naştere la 1 ion-g de M^+(M^+ traversează interfaţa electrodică din stînga sosind în soluţia electrolitică din stînga);

- în compartimentul din stînga, trecerea a 1F C de electricitate pozitivă este asigurată astfel:
  * o parte prin migrarea lui M^+, care transportă t_+F C de electricitate pozitivă în sensul de la stînga la dreapta; această cantitate de electricitate este transportată de către t_+ ion-g de M^+;
  * o altă parte prin migrarea lui A^- care transportă t_-F C de electricitate pozitivă în sensul de la dreapta la stînga; această cantitate de electricitate este transportată de către t_- ion-g de A^-.

Ca urmare a desfăşurării reacţiei de electrod şi a migrării lui M^+ şi lui A^- în compartimentul din stînga există în vecinătatea imediată a electrodului:

  * un cîştig de M^+ însemnînd $(1-t_+)$ ion-g de M^+ sau t_- ion-g de M^+;
  * un cîştig de A^- însemnînd t_- ion-g de A^-;

  Există deci în vecinătatea imediată a electrodului din stînga o creştere însemnînd t_- moli de M^+A^-.

- la electrodul din dreapta are loc reacţia catodică de electrod:

$$M^+ + e^- \longrightarrow M \qquad \text{(XVII.14')}$$

care consumă 1 ion-g de M^+ (M^+ traversează interfaţa electrodică din dreapta plecînd în soluţia electrolitică din dreapta);

- în compartimentul din dreapta trecerea a 1F C de electricitate este asigurat:
  * o parte prin migrarea lui M^+ care transportă t_+F C de electricitate pozitivă în sensul de la stînga la dreapta; această cantitate de electricitate este transportată de către t_+ ion-g de M^+;
  * o altă parte prin migrarea lui A^- care transportă t_-F C de electricitate pozitivă în sensul de la dreapta la stînga; această cantitate de electricitate este transportată de către t_- ion-g de A^-;

Ca urmare a desfăşurării reacţiei de electrod şi a migrării lui M^+ şi lui A^- în compartimentul din dreapta există în vecinătatea imediată a electrodului:

  * o pierdere de M^+ însemnînd $-(1-t_+)$ ion-g de M^+ sau $-t_-$ ion-g de M^+;
  * o pierdere de A^- însemnînd $-t_-$ ion-g de A^-;

  Există deci în vecinătatea imediată a electrodului din dreapta o descreştere însemnînd $-t_-$ moli de M^+A^-.

În consecinţă, în pila cationică are loc reacţia globală următoare:

$$t_-M_I^+ + t_-A_I^- \leftarrow t_-M_{II}^+ + t_-A_{II}^- \qquad \text{(XVII.15)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi se vede deci că are loc transportul a t- moli de M^+A^- dinspre soluția mai concentrată către soluția mai diluată, acest transport este realizat prin joncțiunea lichidă:

$$t_M_I^+A_I^- \leftarrow t_M_{II}^+A_{II}^- \quad \text{sau} \quad t_(MA)_I \leftarrow t_(MA)_{II} \qquad \text{(XVII.15')}$$

Pentru reacția globală a pilei cationice cu transport se poate calcula $\Delta G_{pila}^{cat,t}$ ca diferență între sumele de produse *număr de transport*potențial chimic* pentru produşii de reacție şi pentru reactanți (explicitînd potențialul chimic după definiția deja dată şi regrupînd potențialele chimice standard pentru cation şi pentru anion pe de o parte şi termenii în activități pe de altă parte, se obține expresia entalpiei libere a pilei cationice cu transport şi cu joncțiune lichidă):

$$\Delta G_{pila}^{cat,t} = t_\mu_{M_I^+} + t_\mu_{A_I^+} - (t_\mu_{M_{II}^+} + t_\mu_{A_{II}^+})$$

$$= t_(\mu^o_{M_I^+} - \mu^o_{M_{II}^+}) + t_(\mu^o_{A_I^-} - \mu^o_{A_{II}^-}) + t_RT \ln \frac{a_{M_I^+}}{a_{M_{II}^+}} \frac{a_{A_I^-}}{a_{A_{II}^-}} \qquad \text{(XVII.16)}$$

$$= t_RT \ln \frac{a_{M_I^+} a_{A_I^-}}{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}$$

Plecînd de la această ecuație se deduce expresia următoare pentru tem a unei pile cationice cu transport (atenție, se transportă prin pila 1F C de electricitate pozitivă de la stînga la dreapta):

$$E_{pila}^{cat,t} = t_ \frac{RT}{+1F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} > 0 \qquad \text{(XVII.17)}$$

tem standard $E_{pila}^{o,cat.t}$ fiind nulă, deoarece în cele două semipile se produce o aceeaşi reacție de electrod dar în sensuri contrare.

Relația ce descrie tem a pilei cationice poate fi scrisă sub forme succesive (înlocuind produsele activităților ionice individuale par activitățile electrolitului în cele două semipile; apoi înlocuind aceste activități prin expresiile lor în activități medii; în final, utilizînd proprietățile logaritmilor), şi, în final, rezultînd expresia pentru tem a unei pile cationice cu transport:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{pila}^{cat,t} = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MA}^{II}}{a_{MA}^{I}}$$
$$= t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm MA}^{II})^2}{(a_{\pm MA}^{I})^2} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^{I}} \qquad \text{(XVII.18)}$$

XVII.4 Pile de concentrație cu potențial de joncțiune lichidă eliminat

XVII.4.1 Pila cationică

Fie pila cationică având o punte de sare între cele două soluții (între cele două semipile):

$$M/M^+A^-(a^I)||M^+A^-(a^{II})/M \qquad \text{(XVII.19)}$$

$$\text{electrod}(M^+)/M^+A^-(a^I)||M^+A^-(a^{II})/\text{electrod}(M^+) \qquad \text{(XVII.19')}$$

$$a^I \quad < \quad a^{II}$$

diferind de pila cationică cu transport şi cu joncțiune lichidă prin aceea că între cele două semipile contactul electric este realizat ca în figura 14 printr-o punte de sare). Se utilizează o punte de sare conținînd o soluție de electrolit tare şi de concentrație ridicată care formează, prin dizolvare şi disociere, doi ioni având mobilitățile electrochimice egale. În consecință, cele două potențiale de joncțiune lichidă dezvoltate între puntea de sare şi fiecare dintre cele două soluții electrolitice în care este imersată sunt minimizate. Aceşti ioni, formați de electrolitul din puntea de sare, transportă curentul electric în puntea de sare. Evident, tem a acestei pile cationice cu joncțiune lichidă dar cu potențial de joncțiune lichidă eliminat este:

$$E_{pila}^{cat} = E_c^+ - E_{jl,II} + E_{jl,I} - E_a^- \qquad \text{(XVII.20)}$$

dar ținînd cont că potențialele de joncțiune lichidă sunt minimizate:

$$E_{jl,II} \to 0, \qquad E_{jl,I} \to 0 \qquad \text{(XVII.21)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultă tem a pilei ca diferență de două potențiale de electrod:

$$E_{pila}^{cat} = E_c^+ - E_a^- \qquad \text{(XVII.22)}$$

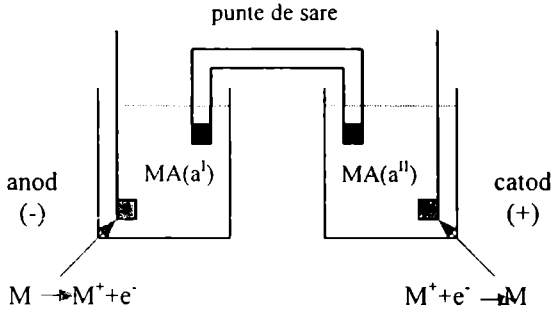


Figura 14. Schema de principiu a unei pile de concentrație cationice cu potențial de joncțiune lichidă eliminat

În relația (XVII.22) potențialele reversibile de electrod sunt date de relația Nernst:

$$E_c^+ = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{M_{II}^+} \qquad \text{(XVII.23)}$$

$$E_a^- = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{M_I^+} \qquad \text{(XVII.24)}$$

În consecință, tem a unei pile cationice cu potențial de joncțiune lichidă eliminat devine:

$$E_{pila}^{cat} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+}}{a_{M_I^+}} \qquad \text{(XVII.25)}$$

Ținînd cont că activitățile ionice individuale sunt inaccesibile din punct de vedere experimental, trebuie ca ele să fie exprimate prin activitățile ionice medii, care sunt accesibile experimental:

$$\frac{a_+^{II} a_-^{II}}{a_+^{I} a_-^{I}} = \frac{(a_\pm^{II})^2}{(a_\pm^{I})^2} \qquad \text{(XVII.26)}$$

Presupunînd că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{a_+^{II}}{a_+^{I}} \approx \frac{a_-^{II}}{a_-^{I}} \qquad \text{(XVII.27)}$$

se obține relația așteptată:

$$\frac{a_+^{II}}{a_+^{I}} \approx \frac{a_\pm^{II}}{a_\pm^{I}} \qquad \text{(XVII.28)}$$

și, evident, avem, de asemenea, tem a pilei cationice cu joncțiune lichidă dar cu potențial de joncțiune lichidă eliminat prin intermediul activităților medii ale electrolitului în cele două compartimente:

$$E_{pila}^{cat} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\pm^{II}}{a_\pm^{I}} \qquad \text{(XVII.29)}$$

XVII. 5 Comparații între tensiunile pilelor de concentrație

XVII.5.1 Pile de concentrație cu și fără transport (cu și fără joncțiune lichidă)

În aceste pile de concentrație fără transport potențialul de difuziune nu există și, în consecință, complicațiile pe care acesta le antrenează nu mai au loc.

În pilele de concentrație cu transport potențialul de difuziune există, în consecință, complicațiile pe care acesta le antrenează se produc.

Se observă că $E_{pila}^{cat,f} > E_{pila}^{cat,t}$ (și, de asemenea, $E_{pila}^{an,f} > E_{pila}^{an,t}$) pentru că $t_+<1$ (și, de asemenea, $t_-<1$). Explicația este că o parte din tem este utilizată pentru a realiza difuziunea dinspre soluția mai concentrată către soluția mai diluată în pilele de concentrație cu joncțiune lichidă.

Confruntarea tem a unei pile de concentrație cu transport cu tem a unei pile de concentrație fără transport, conținînd același electrolit și în aceleași concentrații, permite determinarea numărului de transport al cationului sau al anionului:

$$t_+ = \frac{E_{pila}^{an,t}}{E_{pila}^{an,f}} \qquad \text{(XVII.30)}$$

pentru că ecuația lui $E_{pila}^{cat,t}$ sau $E_{pila}^{an,t}$, spre deosebire de ecuația lui $E_{pila}^{cat,f}$ sau $E_{pila}^{an,f}$, include numărul de transport al anionului sau al cationului în factorul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prelogaritmic. Apoi se poate determina celălalt număr de transport pentru că în cazurile studiate se găsesc numai doi ioni.

XVII.5.2 Pile de concentrație cu joncțiune lichidă cu potențial de joncțiune lichidă și cu potențial de joncțiune lichidă eliminat

În pilele de concentrație cu joncțiune lichidă și cu transport potențialul de joncțiune lichidă (sau de difuziune) există.

În pilele de concentrație cu joncțiune lichidă și cu potențial de joncțiune lichidă (sau de difuziune) eliminat potențialul de joncțiune lichidă (sau de difuziune) nu există sau este redus la minimum.

Confruntarea tem a unei pile de concentrație cu joncțiune lichidă și cu transport cu tem a unei pile de concentrație cu joncțiune lichidă și cu potențial de joncțiune lichidă (sau de difuziune) eliminat, conținînd același electrolit și în aceleași concentrații, permite determinarea potențialului de joncțiune lichidă, E_{jl}, (sau de difuziune, E_D):

$$\begin{aligned} E_{jl} = E_D &= E^{cat,t}_{pila} - E^{cat}_{pila} \\ &= (2t_- - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{a^{II}_{\pm MA}}{a^{I}_{\pm MA}} \\ &= (t_- - t_+)\frac{RT}{F}\ln\frac{a^{II}_{\pm MA}}{a^{I}_{\pm MA}} \end{aligned} \qquad \text{(XVII.31)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XVIII

CINETICĂ DE ELECTROD ÎN REGIM STAȚIONAR

XVIII.1 Generalități

XVIII.1.1 Noțiunea de stare staționară

Starea staționară de echilibru (sau stare de echilibru) a unui sistem electrochimic se caracterizează prin faptul că densitatea de curent este nulă, ca şi toate vitezele etapelor electrochimice şi chimice posibile şi, de asemenea, toate fluxurile de difuziune la care speciile electroactive şi speciile chimice existente în soluția electrolitică participă. Concentrațiile speciilor sunt constante, invariabile în timp şi nu depind de distanța de la interfață.

Starea staționară sau regimul staționar de neechilibru se caracterizează prin invarianța în timp a variabilelor de intrare şi de ieşire ale sistemului (tensiune, curent sau invers) ca şi a variabilelor sale interne (concentrația speciilor electroactive). Concentrațiile speciilor adsorbite pe electrod sunt constante, cele ale speciilor din volum nu depind decît de distanța de interfață. Vitezele de transformare ale speciilor volumice sunt constante dar nenule. Vitezele etapelor electrochimice şi chimice sunt constante dar nenule, fluxurile de difuziune sunt constante dar nenule.

XVIII.1.2 Electrod imobil într-un fluid în mişcare. Modelul Nernst

Modelul simplificat Nernst presupune existența, la contactul electrodului cu soluția electrolitică, a unui strat subțire de electrolit imobil de grosime δ unde numai difuziunea singură asigură transportul de specie electroactivă. În afara acestui strat, soluția electrolitică este presupusă uniform agitată şi concentrația speciei electroactive independentă de distanța la interfață. În interiorul acestui strat, numit strat de difuziune-convecție Nernst, concentrația speciei electroactive variază liniar cu distanța față de electrod (figura 15 şi, de asemenea, figurile 16a şi 16b).

Profilele staționare de concentrație ale speciilor electroactive în funcție de distanța de interfața electrodică.

$$J_j(0) = -D_j \left.\frac{dc_j}{dx}\right|_{x=0} = -D_j \frac{c_j - \bar{c}_j}{\delta} = -k_j(c_j - \bar{c}_j)$$

unde:

- k_j este constanta de viteză de transport de masă prin difuziune a speciei j (cm s^{-1});
- $J_j(0)$ este fluxul de difuziune al speciei j la distanța x=0 de electrod (mol cm^2 s^{-1});

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- D_j este coeficientul de difuziune al speciei j ($cm^2\ s^{-1}$).

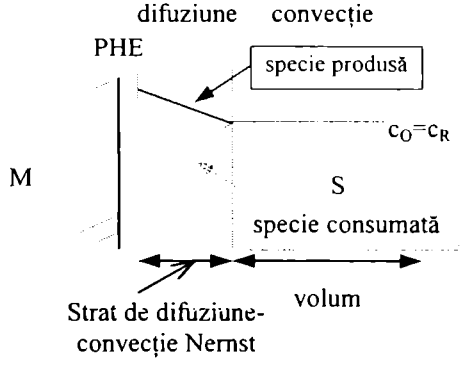
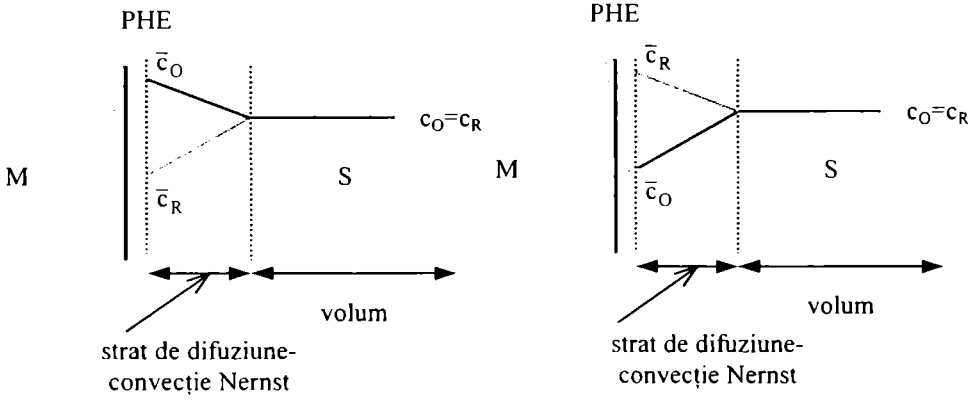


Figura 15. Modelul stratului de difuziune –convecție Nernst



a) caz anodic b) caz catodic

Figura 16. Profilele liniare de concentrație, conform modelului Nernst, în cazul unei reacții de electrod anodice (a), catodice ()

Modelul Nernst este puțin satisfăcător din punct de vedere fizic. Parametrul δ_j are dimensiune de lungime caracteristică transportului speciei j prin difuziune. La $x=\delta_j$ modelul Nernst (modelul de difuziune-convecție Nernst) introduce o discontinuitate în modul de transport de masă care nu este satisfăcător din punct de vedere fizic. Transportul de masă prin difuziune este înlocuit brusc printr-un alt mod de transport: convecție şi/sau migrație.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XVIII.1.3 Rapiditate şi reversibilitate

Termenii de rapiditate şi de reversibilitate cinetică utilizaţi în cinetica electrochimică sunt adesea confundaţi. Ei sunt legaţi dar nu sinonimi cum se poate arăta pe exemplul reacţiei redox de electrod.

XVIII.1.3.1 Reacţie rapidă-lentă

O reacţie redox de electrod (constituită dintr-o etapă de transfer de sarcină electronică) decurgînd la o interfaţă electrodică este considerată rapidă atunci cînd valoarea constantei sale de viteză standard k^o este mare. Invers, o reacţie redox de electrod lentă corespunde unei valori mici a lui k^o. Pentru un transfer electronic într-o reacţie redox simplă de electrod, o valoare $k^o=1$ cm s^{-1} este considerată ca fiind mare şi o valoare $k^o=10^{-5}$ cm s^{-1} este considerată ca fiind mică.

XVIII.1.3.2 Reacţie reversibilă-ireversibilă

O reacţie redox de electrod (constituită dintr-o etapă de transfer de sarcină electronică) decurgînd la o interfaţă electrodică este considerată reversibilă atunci cînd viteza acestei reacţii este foarte mică comparativ cu vitezele sale parţiale de oxidare i_a şi de reducere i_c. Reacţia redox de electrod corespunzătoare este numită în acest caz nernstiană pentru că potenţialul de electrod este legat prin legea Nernst de concentraţiile speciilor redox de la suprafaţa electrodului în condiţii de echilibru şi, de asemenea, în afara condiţiilor de echilibru.

O reacţie redox de electrod (constituită dintr-o etapă de transfer de sarcină electronică) decurgînd la o interfaţă electrodică este numită ireversibilă atunci cînd una dintre vitezele sale parţiale de oxidare sau de reducere este neglijabilă comparativ cu cealaltă. Reacţia redox de electrod corespunzătoare nu este atunci nernstiană, potenţialul de electrod nefiind legat prin legea Nernst de concentraţiile speciilor redox de pe suprafaţa electrodului nici la echilibru şi nici în afara echilibrului.

XVIII.1.4 Control cinetic de transfer de sarcină şi de transport de masă prin difuziune

Fie o reacţie redox de electrod care are (pentru a simplifica problema) două etape obligatorii:

- transferul de sarcină care, pentru o reacţie redox de electrod, semnifică un transfer electronic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- transportul de masă prin difuziune care, pentru o reacție redox de electrod, semnifică difuziunea speciilor electroactive:

  * pentru o reacție anodică:
    -R dinspre volumul soluției către electrod;
    -O dinspre electrod către volumul soluției;
  * pentru o reacție catodică:
    -O dinspre volumul soluției către electrod;
    -R dinspre electrod către volumul soluției.

Se zice că una dintre etapele obligatorii ale reacției de electrod controlează cinetica reacției de electrod dacă răspunsul reacției de electrod la o perturbație depinde de viteza acestei etape. Viteza globală a reacției de electrod este controlată de către viteza etapei determinante de viteză (edv=etapă determinantă de viteză) care aici poate fi fie etapa de transfer de sarcină (electronică) pentru controlul cinetic prin transfer de sarcină (electronică) fie etapa de transport de masă prin difuziune pentru controlul cinetic prin transportul de masă prin difuziune (figura 17).

Dacă cele două etape controlează simultan viteza globală a reacției de electrod atunci răspunsul reacției de electrod la o perturbație depinde simultan de constantele de viteză ale acestor două etape: este cazul unui control mixt (figura 17).

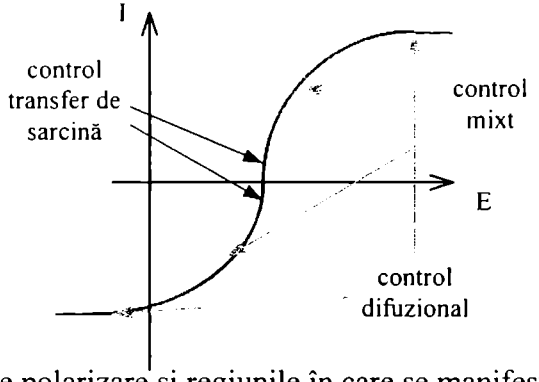


Figura 17. Curba de polarizare şi regiunile în care se manifestă controlul cinetic şi tipul de control cinetic

A spune că reacția de electrod este controlată cinetic numai de către una dintre cele de două etape componente nu înseamnă deloc că cealaltă etapă nu joacă nici un rol. În realitate, în regim staționar, există egalitate între viteza de transfer de sarcină (electronică) şi viteza de difuziune a lui O şi a lui R care este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

*pentru o reacție anodică:

- viteză de aducere a lui R la interfață;
- viteză de îndepărtare a lui O de la interfață;

*pentru o reacție catodică:

- viteză de aducere a lui O la interfață;
- viteză de îndepărtare a lui R de la interfață

prin difuziune în stratul de difuziune-convecție Nernst.

XVIII.1.5 Distribuția electronilor în metal și în soluția electrolitică

Fie electrodul Pt/O/R/KCl dotat cu reacția de electrod (figura 18):

$$O + ze^- \rightleftharpoons R \qquad \text{(XVIII.1)}$$

$$O_{LUMO} + ze^-_{Pt} \rightleftharpoons R_{HOMO} \qquad \text{(XVIII.1')}$$

- în metal electronii sunt delocalizați formînd un așa-numit «gaz electronic» aparținînd întregii rețele metalice; electronii sunt dispuși pe nivele energetice iar cel mai înalt nivel ocupat cu electroni se numește nivel Fermi iar energia nivelului Fermi este notată E_F^0;
  - * într-un proces anodic (de oxidare), metalul cîștigă electroni care ocupă nivelele energetice situate imediat deasupra nivelului Fermi; electronii sunt cedați de către speciile R, electronii părăsind nivelele HOMO ale lui R;
  - * într-un proces catodic (de reducere), metalul cedează electroni care ocupă nivelele energetice avînd energia nivelului Fermi și imediat dedesubtul nivelului Fermi și care părăsesc aceste nivele; electronii sunt acceptați de către speciile O, electronii sosind pe nivelele LUMO ale lui O;
- În soluția electrolitică electronii se găsesc în molecule de solvent, în ionii formați prin dizolvarea și disocierea electroliților (O, R, KCl și în contraionii lui O și R):
  - * speciilor O sunt caracterizate prin poziția unui prim nivel incomplet ocupat cu electroni sau vacant care este LUMO;
  - * speciile R sunt caracterizate prin poziția unui ultim nivel complet ocupat cu electroni care este HOMO;
  - * există de asemenea un nivel Fermi în soluția electrolitică notat $E_{F,S}$ care este determinat de către energiile nivelelor HOMO și LUMO și, desigur, de concentrațiile lui O și R;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

* într-un proces anodic (de oxidare), electronii părăsesc nivelul HOMO a lui R ajungînd pe un nivel liber al Pt dar situat dedesubtul HOMO;
* într-un proces catodic (de reducere) electronii sosesc pe nivelul LUMO al lui O venind de pe un nivel ocupat al Pt dar situat deasupra LUMO.

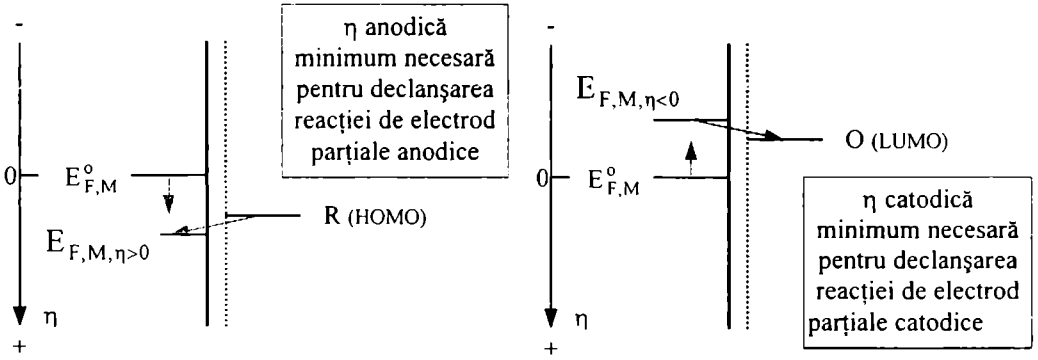


Figura 18. Diagrama nivelelor energetice Fermi ale metalului şi cuplului redox O / R din soluţie pentru o reacţie de electrod nespontană. Rolul supratensiunii

În figura 19 este descris cazul favorabil spontan ce se produce în pila galvanică.

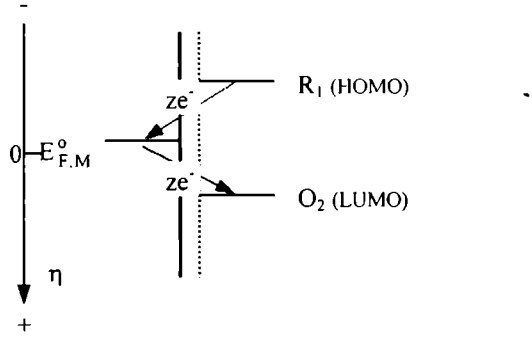


Figura 19. Reacţie de electrod spontană. Cazul pilei.

* în speciile ionice K^+ şi Cl^- (care provin din disocierea electrolitului indiferent KCl) există o bandă interzisă foarte largă între LUMO şi HOMO (K^+ şi Cl^- au structură electronică de Ar :$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru K^+:

- ◊ a reduce K^+ este foarte dificil, fiind un oxidant foarte foarte slab;
- ◊ a oxida K^+ este încă şi mai dificil;

Pentru Cl^-:

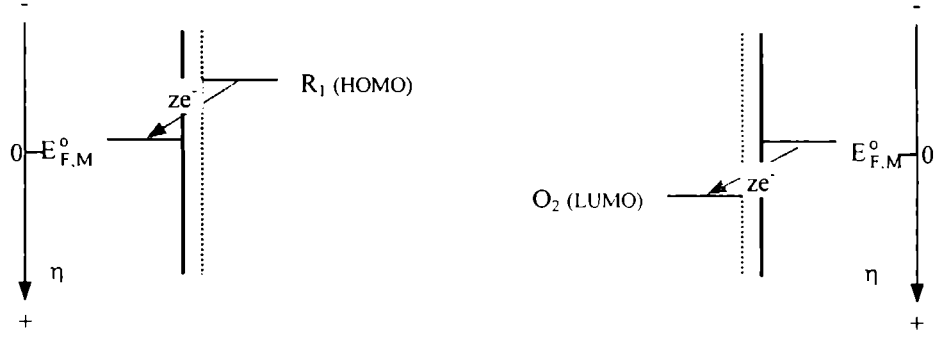
- ◊ a oxida Cl^- este foarte dificil, fiind un reducător foarte foarte slab;
- ◊ a reduce Cl^- este încă şi mai dificil.

Iată de ce speciile K^+ şi Cl^- nu participă la reacţiile de electrod.

Exemplul 15. Să se traseze diagrama de nivele energetice pentru o pila $Pt/R_1//O_2/Pt$.

Soluţie:

Într-o pila reacţiile de electrod sunt spontane cînd pila funcţionează. Prin urmare orbitalul HOMO al lui R_1 la anod are energia cel puţin egală cu aceea a nivelului Fermi al anodului iar orbitalul LUMO al lui O_2 la catod are energia cel mult egală cu aceea a nivelului Fermi al catodului.



Figură Exemplul 15.

XVIII.2 Reacţia de electrod rapidă (reversibilă)

În acest caz reacţia de transfer de sarcină este foarte rapidă în comparaţie cu difuziunea care este foarte lentă în scala de timp a reacţiei de electrod. Deoarece cele două etape sunt consecutive ele se desfăşoară cu o viteză comună care este viteza etapei determinante de viteză. Această reacţie de electrod este cunoscută, de asemenea, sub numele de reacţie de electrod cu supratensiune pură de difuziune pentru că viteza globală este controlată de către viteza de difuziune. În consecinţă, difuziunea acţionează ca etapă determinantă de viteză.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema globală (figura 20) şi schemele variaţiilor potenţialelor electrice interne (Galvani) şi activităţilor (figura 21) sunt foarte sugestive (sens antiorar - oxidare, sens orar - reducere):

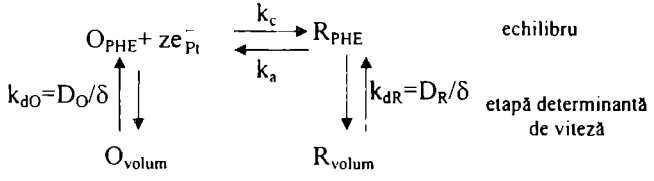


Figura 20. Reacţia de electrod rapidă (reversibilă) şi etapele sale

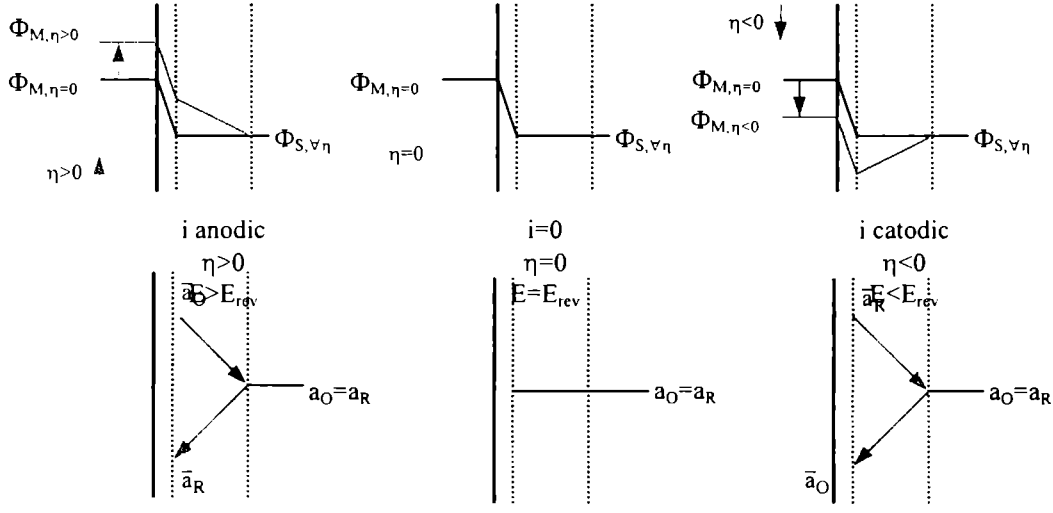


Figura 21. Diagramele potenţial electric intern (Galvani) – distanţa faţă de electrod şi activitate – distanţă pentru reacţia de electrod rapidă (reversibilă) în cazurile anodic, echilibru şi catodic

XVIII.2.1 Deducerea ecuaţiei $i=i(\eta;i_{dla},i_{dlc})$

Atunci cînd prin electrod nu trece curent ($i=0$, $E=E_{rev}$ sau $\eta=0$) potenţialul de electrod are valoarea potenţialului reversibil de electrod, $E=E_{rev}$, acesta avînd un comportament de tip Nernst în raport cu activităţile a_O şi a_R volumice (care sunt, de fapt, şi cele din PHE):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{rev} = E(i = 0) = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XVIII.2)}$$

Atunci cînd prin electrod trece un curent nenul ($i \neq 0$, $E \neq E_{rev}$ sau $\eta \neq 0$), potențialul de electrod nu are valoarea potențialului reversibil de electrod în raport cu activitățile volumice a_O şi a_R ci ia valoarea de potențial reversibil de electrod numai în raport cu activitățile $\bar{a}_O$ şi $\bar{a}_R$ ale speciilor electroactive care se găsesc pe electrod, adică în PHE (în starea de neechilibru ele sunt diferite de activitățile volumice ale lui O şi R):

$$E = E(i \neq 0) = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_O}{\bar{a}_R} \qquad \text{(XVIII.3)}$$

Diferența dintre cele două potențiale de electrod este însă supratensiunea:

$$\eta = E - E_{rev} = E(i \neq 0) - E(i = 0) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_O a_R}{\bar{a}_R a_O} \qquad \text{(XVIII.4)}$$

care, în acest caz, este o supratensiune pură de difuziune (reacția de transfer de sarcină se desfăşoară sub o supratensiune de transfer de sarcină practic nulă)

Cauza existenței unui curent care trece prin electrod este existența gradienților de concentrație pentru speciile electroactive. Aceşti gradienți de concentrație determină valoarea densității de curent ce traversează interfața electrodică.

Considerînd aproximația modelului de difuziune-convecție Nernst, densitatea de curent care traversează interfața electrodică poate fi scrisă în funcție de transportul prin difuziune al lui O şi R prin stratul de difuziune:

$$i = -zFk_{dR}(a_R - \bar{a}_R) = -zF\frac{D_R}{\delta}(a_R - \bar{a}_R) \qquad \text{(XVIII.5)}$$

$$i = +zFk_{dO}(a_O - \bar{a}_O) = +zF\frac{D_O}{\delta}(a_O - \bar{a}_O) \qquad \text{(XVIII.5')}$$

Atunci cînd electrodul este traversat de curentul maxim posibil în sens anodic, activitatea $\bar{a}_R$ tinde spre zero (sau în sens catodic activitatea $\bar{a}_O$ tinde spre zero), adică specia redusă R (sau specia oxidată O) este consumată în reacția de transfer de sarcină instantaneu şi este adusă în planul Helmholtz extern (PHE) cu o viteză de difuziune maximum posibilă corespunzătoare unui gradient de concentrație maximum posibil, de asemenea. Densitățile de curent ating valorile lor maxim posibile care sunt cunoscute sub numele de densitate de curent de difuziune limită anodic sau catodic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$i_{dla} = (i)_{\bar{a}_R \to 0} = -zFk_{dR}a_R \qquad \text{unde } k_{dR} = \frac{D_R}{\delta} \qquad \text{(XVIII.6)}$$

$$i_{dlc} = (i)_{\bar{a}_O \to 0} = +zFk_{dO}a_O \qquad \text{unde } k_{dO} = \frac{D_O}{\delta} \qquad \text{(XVIII.6')}$$

În consecință, relațiile următoare sunt obținute pentru rapoartele căutate dintre activitățile din PHE și din volumul soluției atît pentru O și cît pentru R:

$$\frac{i}{i_{dla}} = 1 - \frac{\bar{a}_R}{a_R}; \qquad \frac{\bar{a}_R}{a_R} = 1 - \frac{i}{i_{dla}} \qquad \text{(XVIII.7)}$$

$$\frac{i}{i_{dlc}} = 1 - \frac{\bar{a}_O}{a_O}; \qquad \frac{\bar{a}_O}{a_O} = 1 - \frac{i}{i_{dlc}} \qquad \text{(XVIII.7')}$$

și utilizînd rapoartele astfel determinate în expresia supratensiunii se obține în final:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{dlc}}}{1 - \frac{i}{i_{dla}}} \qquad \text{(XVIII.8)}$$

Rezolvînd în densitatea de curent i, această expresie conduce la ecuația căutată:

$$i = \frac{e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1}{\frac{1}{i_{dla}} e^{\frac{zF}{RT}\eta} - \frac{1}{i_{dlc}}} = \frac{1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}}{\frac{1}{i_{dla}} - \frac{1}{i_{dlc}} e^{-\frac{zF}{RT}\eta}} \qquad \text{(XVIII.9)}$$

în care nu există nici un parametru cinetic al transferului de sarcină (factor de simetrie, β, densitate de curent de schimb, i^o sau densitate standard de curent de schimb, i^{oo}) ci numai parametri de transport de masă prin difuziune (densitate de curent limită de difuziune anodic, i_{dla}, și catodic, i_{dlc}, sau constante de transport de masă prin difuziune, k_{dR} și k_{dO}, sau coeficienți de difuziune, D_R și D_O, și, evident, grosimea stratului de difuziune δ).

În concluzie, pentru o reacție de electrod ideal rapidă (reversibilă) studiul cinetic al etapei de transfer de sarcină nu poate fi realizat.

XVIII.3 Reacția de electrod lentă (ireversibilă)

În acest caz, în scala de timp a reacției de electrod, reacția de transfer de sarcină este foarte lentă în comparație cu difuziunea care este foarte rapidă dacă fiecare dintre ele s-ar desfășura singură. Cum cele două etape sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

consecutive ele desfășoară cu o viteză comună care este viteza etapei determinante de viteză. Această reacție de electrod este cunoscută de asemenea sub numele de reacție de electrod cu supratensiune pură de transfer de sarcină pentru că viteza globală este controlată de către viteza de transfer de sarcină. În consecință, transferul de sarcină acționează ca o etapă determinantă de viteză.

Schema globală (figura 22) şi schemele variațiilor potențialelor electrice interne (Galvani) şi activităților (figura 23) sunt foarte sugestive (sens orar - reducere, sens antiorar - oxidare):

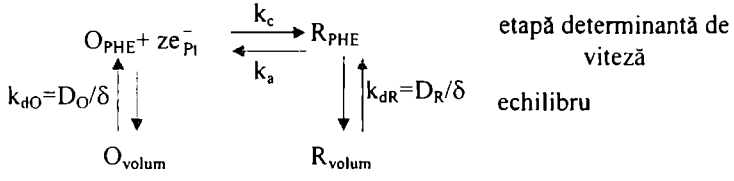


Figura 22. Reacția de electrod lentă (ireversibilă) şi etapele sale

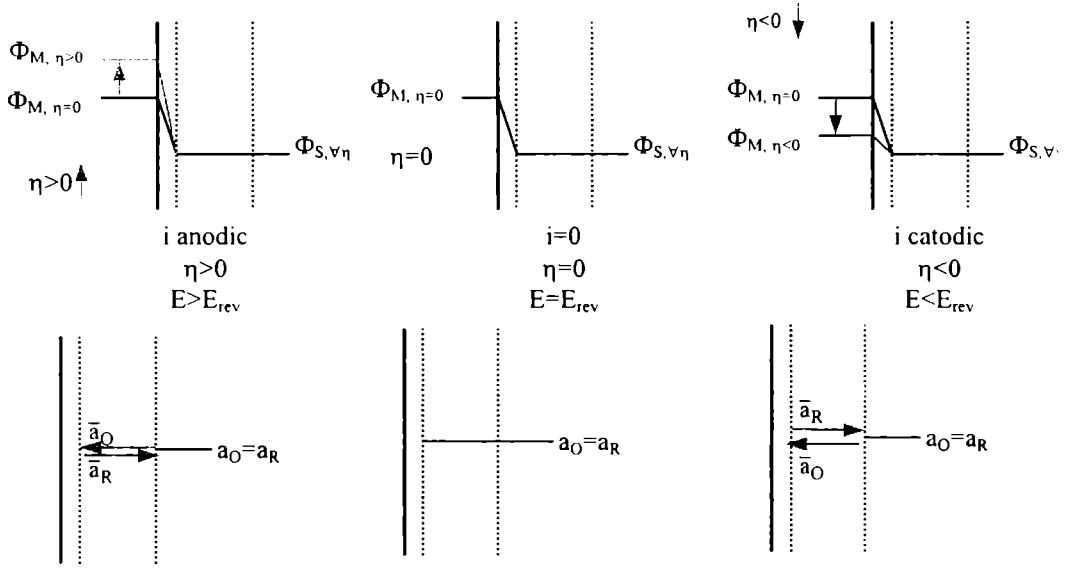


Figura 23. Diagramele potențial electric intern (Galvani) – distanța față de electrod şi activitate – distanță pentru reacția de electrod lentă (ireversibilă) în cazurile anodic, echilibru şi catodic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XVIII.3.1 Deducerea ecuațiilor i=i(E), i=i(E;E^0), i=i(E,E_{rev})

Densitatea de curent ce traversează interfața electrodică este dată de relația (pentru cazul unui electrolizor):

$$i = -zF(k_a \bar{a}_R - k_c \bar{a}_O) \qquad \text{(XVIII.10)}$$

în care densitatea de curent este legată de activitățile speciilor electroactive care se găsesc în PHE, $\bar{a}_R$,$\bar{a}_O$, prin intermediul constantelor cinetice anodică, k_a, și catodică, k_c, ambele dependente de potențialul de electrod.

Relația precedentă poate fi scrisă considerînd activitățile speciilor electroactive care se găsesc în volum, a_R,a_O, adică activitățile volumice:

$$i = -zF(k_a a_R - k_c a_O) \qquad \text{(XVIII.11)}$$

pentru că difuziunea, fiind foarte rapidă în comparație cu transferul de sarcină care este foarte lent, asigură instantaneu specia consumată la interfața electrodică și transportă instantaneu specia produsă la interfața electrodică, astfel că activitățile în PHE sunt practic egale cu cele volumice (a se vedea figura 25) (reacția de transfer de sarcină nu poate să producă o diferență între activitățile speciilor electroactive care se găsesc în PHE, $\bar{a}_R$, $\bar{a}_O$, și care se găsesc în volum, a_R, a_O).

Starea energetică a electronului în metalul inert și speciilor electroactive O și R în PHE din soluția electrolitică este influențată de către diferența de potențial existentă la interfața electrodică care nu este altceva decît potențialul de electrod. La interfața electrodică există o barieră energetică chimică, o barieră energetică electrică, prima caracterizînd reacția în absența unui cîmp electric la interfață (deci în cazul în care cîmpul electric la interfața este nul) și al doilea caracterizînd existența unui cîmp electric nenul la interfață. Aceste două bariere dau, prin compunere aditivă, o barieră energetică electrochimică ce regizează transferul de sarcină prin interfață. Pentru a obține expresia densității de curent se utilizează modelul Eyring.

XVIII.3.1.1 Modelul Eyring

Reacția de transfer de sarcină electronică:

$$O + ze^- \Leftrightarrow R \qquad \text{(XVIII.12)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate fi descrisă prin modelul Eyring (teoria vitezelor absolute de reacție) utilizînd concentrațiile speciilor electrochimic active existente în PHE (care sunt, de asemenea, egale cu cele volumice). În teoria complexului activat se poate admite că reacția de electrod poate fi descompusă, atît pentru sensul anodic cît şi pentru sensul catodic, în două etape dintre care prima (între starea inițială, R sau $O+e^-$ şi starea de tranziție $\neq$) este în echilibru termodinamic în timp ce a doua (între starea de tranziție $\neq$ şi starea finală, $O+e^-$ sau R) determină viteza electrochimică care nu este altceva decît densitatea de curent ce traversează interfața electrodică. Aici se consideră că starea de tranziție are o sarcină electrică situată undeva între cele ale speciilor O şi R, valoarea fiind stabilită de sarcinile z_O şi z_R, de numărul de electroni schimbați în reacția de electrod z şi, de asemenea, de valoarea factorului de simetrie β al barierei energetice electrochimice:

$$z_R = z_{\neq} - (1-\beta)z \qquad \text{(XVIII.13)}$$

$$z_O = z_{\neq} + \beta z \qquad \text{(XVIII.13')}$$

Reacția parțială anodică de transfer de sarcină electronică poate fi descompusă (urmînd modelul) în două etape:

$$R \rightarrow \neq + (1-\beta)ze^- \qquad \text{(XVIII.14)}$$

$$\neq \rightarrow O + \beta ze^- \qquad \text{(XVIII.15)}$$

prima desfăşurîndu-se în starea de echilibru şi a doua fiind etapă determinantă de viteză (deci desfăşurîndu-se în afara stării de echilibru). Notația $\neq$ este utilizată pentru starea de tranziție. Există, de asemenea, relațiile următoare între sarcinile electrice ale speciilor:

$$z_O - z_R = z \qquad \text{(XVIII.16)}$$

Densitatea de curent parțial anodic, i_a, (care este o viteză electrochimică în sens anodic), atunci cînd curentul trece prin interfața electrodică, este decisă de densitatea de curent parțial anodic al celei de-a doua etape (care este determinantă de viteză) şi este dată de relația următoare:

$$i_a = -zF\bar{v}_a \qquad \text{(XVIII.17)}$$

unde $\bar{v}_a$ este viteza chimică în sens anodic şi ea are expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\bar{v}_a = \frac{kT}{h}\kappa_a \bar{a}_{\neq} \qquad \text{(XVIII.18)}$$

În consecința, densitatea de curent parțial anodic sub un curent nenul prin electrod este:

$$\begin{aligned} i_a &= -zF\frac{kT}{h}\kappa_a \bar{a}_{\neq} \\ &= -zFk_{a,irev}\bar{a}_{\neq} \end{aligned} \qquad \text{(XVIII.19)}$$

unde:

$$k_{a,irev} = \frac{kT}{h}\kappa_a \qquad \text{(XVIII.20)}$$

În ceea ce privește expresia pentru concentrația stării de tranziție, ea poate fi obținută aplicînd condiția de echilibru termodinamic pentru etapa care are loc la echilibru (prima):

$$\tilde{\mu}_R = \tilde{\mu}_{\neq} + (1-\beta)z\tilde{\mu}_{e^-} \qquad \text{(XVIII.21)}$$

Această relație poate fi explicitată ținînd cont de expresia potențialului electrochimic şi apoi de expresia potențialului chimic:

$$\begin{aligned} &\mu_R^o + RT\ln\bar{a}_R + z_R F\Phi_S = \\ &\quad = \mu_{\neq}^o + RT\ln\bar{a}_{\neq} + [z_R + (1-\beta)z]F\Phi_S + (1-\beta)z(\mu_{e^-} - \Phi_M) \end{aligned} \qquad \text{(XVIII.22)}$$

Regrupînd termenii în potențiale chimice standard pentru R şi ≠, în potențial chimic pentru electron şi, de asemenea, termenii în potențiale electrice interne (Galvani), şi desigur, înlocuind diferența dintre potențialele electrice interne ale metalului şi soluției electrolitice, care nu este altceva decît potențialul de electrod, prin notația E, se obține ecuația descriind concentrația stării de tranziție:

$$\bar{a}_{\neq} = \bar{a}_R e^{\frac{\mu_R^o - \mu_{\neq}^o - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.23)}$$

Utilizînd această expresie în ecuația ce dă densitatea de curent parțial anodic se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$i_a = -zFk_{a,irev} e^{\frac{\mu_R^o - \mu_{\neq}^o - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} \bar{a}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E}$$
$$= -zFk_a^o \bar{a}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.24)}$$
$$= -zFk_a \bar{a}_R$$

unde s-a folosit notația următoare (k_a^o constantă cinetică standard în sens anodic, k_a constanta cinetică în sens anodic):

$$k_a^o = k_{a,irev} e^{\frac{\mu_R^o - \mu_{\neq}^o - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} \qquad \text{(XVIII.25)}$$

$$k_a = k_a^o e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.26)}$$

$$k_a^o = (k_a)_{E=0} = k_a e^{-\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.27)}$$

În consecință, densitatea de curent parțial anodic este dată de expresia următoare:

$$i_a = -zFk_a^o \bar{a}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.28)}$$

Reacția parțială catodică de transfer de sarcină electronică poate fi descompusă (urmînd modelul), de asemenea, în două etape:

$$O + \beta ze^- \rightarrow \neq \qquad \text{(XVIII.14')}$$
$$\neq + (1-\beta)ze^- \rightarrow O \qquad \text{(XVIII.15')}$$

prima desfăşurîndu-se în starea de echilibru şi a doua fiind etapă determinantă de viteză (deci desfăşurîndu-se în afara stării de echilibru). Notația $\neq$ este utilizată pentru starea de tranziție.
Urmînd tratamentul anterior, se obține densitatea de curent parțial catodic care este dată de expresia următoare:

$$i_c = zFk_c^o \bar{a}_O e^{-\frac{\beta zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.28')}$$

Densitatea totală de curent este dată de suma densităților de curent parțial anodic şi catodic (după cum arată relațiile (XVIII.28) şi (XVIII.28') cele două densități de curent sunt înzestrate cu semn propriu):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$i = i_a + i_c \qquad \text{(XVIII.29)}$$

deci:

$$i = -zF(k_a^o \bar{a}_R e^{+\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} - k_c^o \bar{a}_O e^{-\frac{\beta zF}{RT}E}) \qquad \text{(XVIII.30)}$$

Expresiile de mai jos leagă constantele de viteză (utilizate în expresia densității de curent în funcție activităților volumice ale lui O şi R) de potențialul de electrod.

$$k_a = k_a^o e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.31)}$$

$$k_c = k_c^o e^{-\frac{\beta zF}{RT}E} \qquad \text{(XVIII.31')}$$

Înlocuind constantele cinetice prin expresiile lor se obține de asemenea:

$$i = -zF(k_a^o a_R e^{(1-\beta)zfE} - k_c^o a_O e^{-\beta zfE}) \qquad \text{(XVIII.32)}$$

şi, în consecință, dacă E creşte atunci i este din ce în ce anodică pentru că primul termen exponențial creşte în timp ce al doilea descreşte, şi dacă, din contră, E descreşte atunci i devine din ce în ce catodică pentru că primul termen exponențial descreşte în timp ce al doilea creşte. Totuşi, densitatea de curent anodic (şi deci curentul anodic) nu poate să crească indefit. Atunci cînd activitatea lui R în PHE devine nulă curentul anodic ia valoarea sa limită numită curent de difuziune limită anodic. La fel ca densitatea de curent anodic (şi deci curentul anodic), densitatea de curent catodic (şi deci curentul catodic) nu poate să crească indefit. Atunci cînd activitatea lui O în PHE devine nulă curentul catodic ia valoarea sa limită numită curent de difuziune limită catodic.

XVIII.3.1.2 Factorul de simetrie

Factorul de simetrie, β, dă informații despre forma barierei energetice electrochimice fiind un aspect fundamental al transferului de sarcină prin interfața electrodică.

Pentru $\beta=1/2$ bariera energetică electrochimică este simetrică (figura 24a) şi pentru $\beta\neq1/2$ nu este simetrică. Pentru $\beta<1/2$ vîrful barierei (figura 24b) se găseşte mai aproape de starea inițială ($O+ze^-$) şi seamănă/aminteşte mai mult de specia oxidată şi, din contră, pentru $\beta>1/2$ vîrful barierei (figura 24c) se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

găseşte mai aproape de starea finală (R) şi seamănă/aminteşte mai mult de specia redusă.

Factorul de simetrie, β, este definit ca raportul dintre distanța de-a lungul coordonatei de reacție dintre starea inițială şi complexul activat şi distanța de-a lungul coordonatei de reacție dintre starea inițială şi starea finală şi, în consecință, întotdeauna $0<\beta<1$.

Efectul existenței lui β: o fracțiune din energia electrică furnizată de dispozitivul exterior sistemului electrochimic este utilizată pentru diminuarea energiei de activare într-un sens iar cealaltă fracțiune din energia electrică pentru ridicarea energiei de activare în sens contrar.

- Pentru η anodică:
  - (1-β) ajută reacția parțială anodică;
  - β împiedică reacția parțială catodică.
- Pentru η catodică:
  - (1-β) împiedică reacția parțială anodică;
  - β ajută reacția parțială catodică.

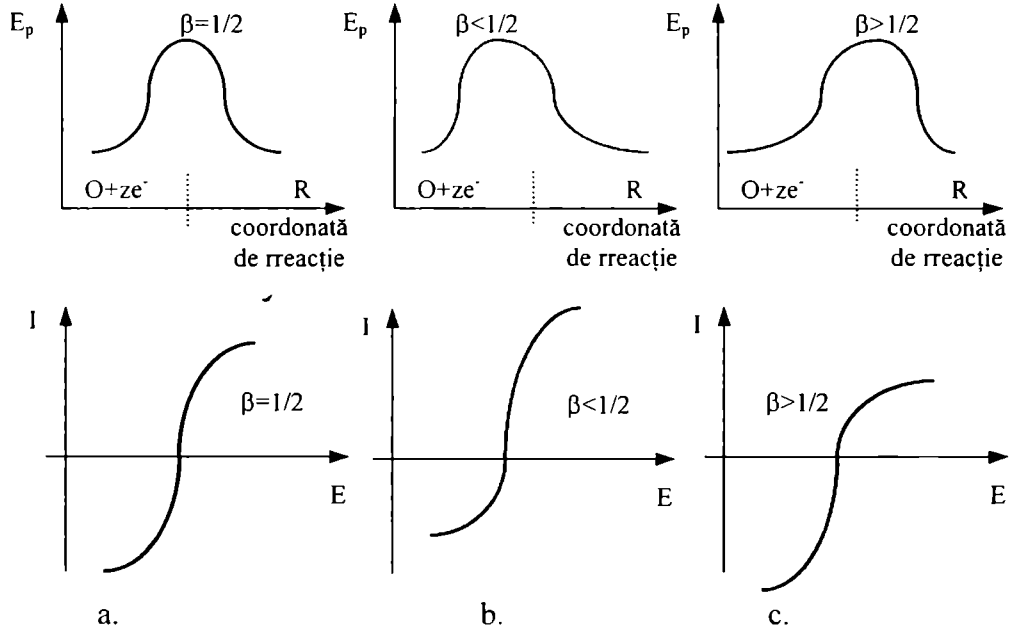


Figura 24. Forma barierei energetice electrochimice în funcție de factorul de simetrie β. Stare de tranziție normală (a), timpurie (b), tîrzie (c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XVIII.3.2 Ecuația Butler-Volmer $i=i(\eta;i^o)$

O altă expresie poate fi obținută dacă potențialul de electrod ia valoarea de echilibru (este deci un potențial reversibil de electrod) și curentul (sau densitatea de curent) prin interfața electrodică este nul. În consecință, se obține egalitatea:

$$i^o = zFk_a^o e^{(1-\beta)zfE_{rev}} a_R = zFk_c^o e^{-\beta zfE_{rev}} a_O \qquad \text{(XVIII.33)}$$

unde valoarea comună a densităților de curent anodic și catodic este cunoscută sub numele de densitate de curent de schimb i^o. Cele două constante au expresiile:

$$k_a^o = \frac{i^o}{zF} e^{-(1-\beta)zfE_{rev}} a_R ; \quad k_c^o = \frac{i^o}{zF} e^{\beta zfE_{rev}} a_O \qquad \text{(XVIII.34)}$$

și, în consecință, se obține următoare expresie pentru densitatea de curent:

$$i = -i^o(e^{(1-\beta)zf(E-E_{rev})} - e^{-\beta zf(E-E_{rev})}) \qquad \text{(XVIII.35)}$$

Ținînd cont că diferența între potențialul de electrod sub un curent nenul și potențialul reversibil de electrod (adică sub un curent nul) nu este altceva decît supratensiunea:

$$\eta = E - E_{rev} \qquad \text{(XVIII.36)}$$

expresia densității de curent este dată de:

$$i = -i^o(e^{(1-\beta)zf\eta} - e^{-\beta zf\eta}) \qquad \text{(XVIII.37)}$$

care este legea fundamentală a supratensiunii în regim staționar și pentru un regim pur de transfer de sarcină. Aceasta este ecuația Butler-Volmer.

XVIII.3.2.1 Cazul echilibrului. Deducerea cinetică a legii Nernst.

În starea de echilibru, $E=E_{rev}$ și $i=0$, cele două densități parțiale de curent anodic și catodic sunt egale conform relației (XVIII.33), valoarea lor comună fiind densitatea de curent de schimb din care se poate obține mai întîi egalitatea:

$$k_a^o e^{(1-\beta)zfE_{rev}} a_R = k_c^o e^{-\beta zfE_{rev}} a_O \qquad \text{(XVIII.38)}$$

și apoi, prin transformări simple, expresia potențialului reversibil de electrod:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{rev} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{k_c^o}{k_a^o} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XVIII.39)}$$

Dacă cele două activități sunt în starea termodinamică standard, $a_O = a_R = 1$, atunci potențialul reversibil de electrod ia valoarea particulară de potențial standard (de natură reversibilă) de electrod:

$$E^o = (E_{rev})_{a_O = a_R = 1} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{k_c^o}{k_a^o} \qquad \text{(XVIII.40)}$$

Ținînd cont de această ultimă expresie se obține legea Nernst:

$$E_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad \text{(XVIII.41)}$$

dedusă aici pe cale cinetică.

În ceea ce privește termenul de potențial standard de electrod el poate fi obținut considerînd relația (XVIII.38) în cazul particular în care cele două activități sunt unitare iar potențialul reversibil de electrod devine potențialul standard:

$$k_a^o e^{(1-\beta)zfE^o} = k_c^o e^{-\beta zfE^o} \qquad \text{(XVIII.42)}$$

Potențialul standard de electrod, care poate fi obținut explicitînd termenul E^o, din egalitatea (XVIII.42), prin aplicarea logaritmului natural, este dat de expresia:

$$E^o = \frac{RT}{zF}\ln\frac{k_c^o}{k_a^o} \qquad \text{(XVIII.43)}$$

şi care este una şi aceeaşi expresie cu aceea obținută mai sus (XVIII.40).

Exemplul 16. Să se deducă pe cale cinetică ecuația Nernst a potențialului reversibil de electrod pentru reacția de electrod lentă (ireversibilă) $2O + 2e^- \Leftrightarrow R$.

Soluție:
Ecuațiile (XVIII.10) şi (XVIII.11) se rescriu pentru stoichiometria dată în formele:

$$i = -2F(k_a\bar{a}_R - k_c\bar{a}_O^2)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$i = -2F(k_a a_R - k_c a_O^2)$$

iar ecuația (XVIII.32) în forma:

$$i = -2F(k_a^o a_R e^{(1-\beta)2f\mathcal{E}} - k_c^o a_O^2 e^{-\beta 2f\mathcal{E}})$$

care pentru $E = E_{rev}$ conduce la echivalentul relației (XVIII.33) pentru densitatea de curent de schimb:

$$i^o = 2Fk_a^o e^{(1-\beta)2f\mathcal{E}_{rev}} a_R = 2Fk_c^o e^{-\beta 2f\mathcal{E}_{rev}} a_O^2$$

Explicitînd din această ultima relație potențialul reversibil de electrod se obține ecuația Nernst:

$$E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_O^2}{a_R}$$

unde potențialul standard de electrod are semnificația dată de (XVIII.43).

XVIII.3.2.2 Legile limită ale supratensiunii

Cazul supratensiunilor slabe. Aproximația în origine

Dacă supratensiunea η este foarte joasă, mică ($-10 \le \eta \le 10$, în mV) cele două exponențiale se pot dezvolta în serie ($0 \le (1-\beta)\frac{zF}{RT}\eta \le 1$ sau $0 \le \beta \frac{zF}{RT}\eta \le 1$) și, limitîndu-ne numai la primii doi termeni, se poate scrie:

$$\begin{aligned} i &= -i^o(e^{(1-\beta)zf\eta} - e^{-\beta zf\eta}) \\ &= -i^o[1 + (1-\beta)zf\eta - (1-\beta zf\eta)] \\ &= -i^o \frac{zF}{RT}\eta \end{aligned} \qquad \text{(XVIII.44)}$$

Se obține astfel ecuația tangentei în origine ($i = -i^o \frac{zF}{RT}\eta$) (figura 25) la curba de polarizare și, în același timp, chiar ecuația curbei de polarizare pentru supratensiuni mici, adică tangenta și curba de polarizare se confundă pentru supratensiuni foarte mici.

Această aproximație în origine nu este valabilă decît într-un domeniu foarte restrîns de supratensiuni, domeniu pentru care curba de polarizare și tangenta se confundă.

Dacă interfața electrodică este o interfață ideal nepolarizabilă, $i^o \to \infty$ și interfața electrodică nu opune nici o rezistență la trecerea curentului.

Dacă interfața electrodică este o interfață ideal polarizabilă, $i^o \to 0$ și interfața electrodică opune rezistență la trecerea curentului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din rezistența de transfer de sarcină se evaluează densitatea de curent de schimb i^o sau numărul de electroni schimbați în reacția de electrod z.

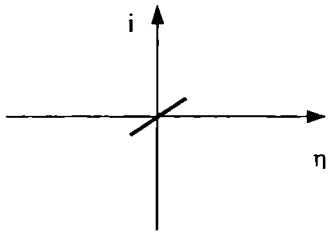


Figura 25. curba de polarizare i vs. η și tangenta în origine în cazul supratensiunilor mici se confundă

Exemplul 17. Pentru descărcarea protonilor dintr-o soluție de acid sulfuric diluată pe un electrod de Pt de arie $2\ cm^2$ **s-au obținut următoarele date experimentale:**

$-\eta$ (mV)	2	5	8
I (mA)	0.12	0.30	0.48

Calculați densitatea de curent de schimb dacă reacția de transfer de sarcină, care este etapă determinantă de viteză, este monoelectronică.

Soluție:

Reacția de transfer de sarcină este $H^+ + e^- \Leftrightarrow H$, și ea are loc în sensul catodic așa cum arată și semnul supratensiuni, iar moleculele de hidrogen se formează prin reacția chimică $H + H \rightarrow H_2$. Conform teoriei prezentate la Cazul supratensiunilor slabe, ecuația (XVIII.44), densitatea de curent de schimb se obține ca pantă a reprezentării $i - \eta$. Următorul tabel trebuie alcătuit:

$-\eta$ (mV)	2	5	8
I (mA)	0,12	0,30	0,48
$i(mA/cm^2)$	0,06	0,15	0,24

Reprezentarea grafică $i - \eta$ conduce la panta 0,03 mA/cm^2.

Cazul supratensiunilor mari. Aproximația Tafel

Dacă supratensiunea $|\eta|$ este foarte ridicată (foarte diferită de zero), fie anodică fie catodică, unul dintre cei doi termeni din ecuația Butler-Volmer (XVIII.37) devine neglijabil în raport cu celălalt.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• Pentru η pozitiv şi foarte mare ($\eta \to +\infty$) se poate scrie (pentru că primul termen exponenţial este foarte mare în comparaţie cu al doilea):

$$i = -i^{\circ} e^{(1-\beta)zf\eta} \qquad \text{(XVIII.45)}$$

apoi aplicînd mai întîi logaritmul natural şi apoi trecînd la cel zecimal:

$$\ln(-i) = \ln i^{\circ} + (1-\beta)zf\eta \qquad \text{(XVIII.46)}$$

$$\lg(-i) = \lg i^{\circ} + \frac{1}{2{,}303}(1-\beta)zf\eta \qquad \text{(XVIII.47)}$$

şi explicitînd supratensiunea se obţine dreapta Tafel anodică:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)zF}\ln i^{\circ} + \frac{RT}{(1-\beta)zF}\ln i \qquad \text{(XVIII.48)}$$

$$\eta = -2{,}303\frac{RT}{(1-\beta)zF}\lg i^{\circ} + 2{,}303\frac{RT}{(1-\beta)zF}\lg i \qquad \text{(XVIII.49)}$$

Reprezentînd, în coordonate semi-logaritmice, $\ln(-i)$ sau $\lg(-i)$ în funcţie de η, se obţine dreapta Tafel anodică (figura 26) avînd

* panta $(1-\beta)zf$ $\Rightarrow \beta$;
* ordonata la origine $\ln i^{\circ}$ sau $\lg i^{\circ} \Rightarrow i^{\circ}$;

sau reprezentînd, în coordonate semi-logaritmice, η în funcţie de $\ln(-i)$ sau $\lg(-i)$, se obţine dreapta Tafel anodică avînd:

* panta $-\frac{RT}{(1-\beta)zF}$ sau $-2{,}303\frac{RT}{(1-\beta)zF}$ $\Rightarrow \beta$;
* ordonata la origine $-\frac{RT}{(1-\beta)zF}\ln i^{\circ}$ sau $-2{,}303\frac{RT}{(1-\beta)zF}\lg i^{\circ}$ $\Rightarrow i^{\circ}$.

Aproximaţia Tafel este valabilă în regiunea Tafel anodică dacă $|i_a| \geq 10^2\, i_c$ sau $\eta \geq 0{,}118/z$ (mV), pentru o eroare de sub 1% în aproximarea lui i prin i_a.

• Pentru η negativ şi foarte mare în modul ($\eta \to -\infty$) procedura de mai sus conduce la ecuaţiile Tafel catodice (reprezentate în figura 26):

$$\eta = \frac{RT}{\beta zF}\ln i^{\circ} - \frac{RT}{\beta zF}\ln i \qquad \text{(XVIII.48')}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta = 2{,}303\frac{RT}{\beta zF}\lg i^{\circ} - 2{,}303\frac{RT}{\beta zF}\lg i \qquad \text{(XVIII.49')}$$

a căror interpretare permite determinarea parametrilor cinetici i° şi β.

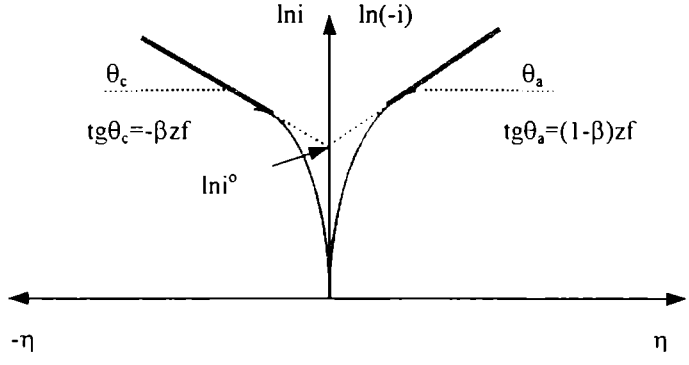


Figura 26. Curba de polarizare $\ln|i|$ vs. η şi dreptele Tafel anodică şi catodică în cazul supratensiunilor mari se confundă

Exemplul 18. Pentru un electrod de Pt de arie $1\ cm^2$ **imersat într-o soluţie conţinînd săruri de** Fe^{3+} **şi** Fe^{2+} **s-au obţinut următoarele rezultate:**

$-\eta$ (V)	0,02	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,20
I (mA)	2,13	6,63	11,35	23,45	37,26	73,85	229,08

Calculaţi factorul de simetrie şi densitatea de curent de schimb.

Soluţie:
Deoarece supratensiunile indicate în tabel sunt catodice reacţia de electrod se petrece în sens catodic şi trebuie utilizată ori relaţia (XVIII.48') ori relaţia (XVIII.49'). Prin urmare trebuie calculat ori lni ori lgi şi trebuie considerate numai ultimele trei perechi de date pentru a îndeplini condiţia de validitate a ecuaţiei Tafel catodice. Celelalte perechi de date necesită utilizarea ecuaţiei Butler-Volmer complete care însă nu poate fi rezolvată analitic.

$-\eta$ (V)	0,12	0,15	0,20
I (mA)	37,26	73,85	229,08
$i(mA/cm^2)$	37,26	73,85	229,08
lni	3,12	4,30	5,43

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprezentarea grafică η vs. $\ln i$ conduce la panta –44,06 mV şi la ordonata la origine 39,48 mV. Prin urmare $-\frac{RT}{\beta zF} = -44{,}06$ sau $-\frac{25{,}7}{\beta} = -44{,}06$ şi deci $\beta = 0{,}58$ la $25^{o}C$ şi $\frac{RT}{\beta zF}\ln i^{o} = 39{,}46$ sau $\frac{25{,}7}{0{,}58}\ln i^{o} = 39{,}46$ şi deci $\ln i^{o} = 0{,}89$ iar $i^{o} = e^{0{,}89} = 2{,}44\ mA \cdot cm^{2}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie:

1. J. Albery; **Electrode Kinetics**, Clarendon Press, Oxford, 1975;
2. L. Antropov; **Electrochimie théorique**, MIR, 1979;
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner; **Electrochimie. Principes, méthodes et applications**; Masson, 1983;
4. J. Besson; **Précis de thermodynamique & cinétique électrochimique**; J. Besson, Ellipses, 1984;
5. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy; **Modern Electrochemistry**, Plenum Press, 1970;
6. N. Bonciocat; **Electrochimie şi aplicaţii**, Dacia Europa-Nova, Timişoara, 1996;
7. J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella; **Cinétique électrochimique**; Hermann, 1996;
8. K. J. Vetter; **Electrochemical Kinetics**, Academic Press, 1967.
9. C. Mihailciuc, **Electrochimie**, Editura Universităţii Bucureşti, 2001.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA V

COLOIZI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XIX

GENERALITĂȚI

XIX.1 Introducere

Chimia coloizilor este o ramură independentă a chimiei fizice care se ocupă cu studiul sistemelor disperse.

Sistemele disperse sunt formate din unități cinetice mult mai mari decît moleculele mediului în care se află.

Unitățile cinetice ale sistemelor disperse pot fi monomoleculare sau polimoleculare: unitățile cinetice sunt în primul caz compuși macromoleculari, iar în al doilea caz dispersii de compuși micmoleculari asociați prin forțe fizice.

Numele de **coloid** a fost atribuit acelor substanțe care nu cristalizează din soluții, difuzează greu în solvenți și nu trec prin membrane semipermeabile. În realitate nu există o clasă specială de compuși care să poată fi considerați coloizi; aproape orice compus, în stare potrivită, poate să existe în stare coloidală (evident și în stare de soluție obișnuită).

Sistemele disperse conțin o singură substanță repartizată sub formă de particule foarte mici într-o altă substanță.

Un sistem dispers este alcătuit din faza dispersată și mediu de dispersie, el este cel puțin bifazic, prin urmare este eterogen.

Sistemele coloidale reprezintă o specie particulară de sisteme disperse. Ele conțin particule ale căror dimensiuni sunt în domeniul de 10 – 2000 Å.

Starea de microeterogenitate a sistemului și numărul mare de particule ale fazei dispersate conduc la o suprafață enorm de mare a fazei dispersate. Această suprafață extrem de mare explică proprietățile particulare ale sistemelor coloidale.

Particulele coloidale au un strat intern și un strat superficial. Dacă suprafața particulei este mică, atunci proprietățile particulare ale stratului superficial au o mică influență asupra altor proprietăți. Dacă suprafața particulei este mare, cum se întîmplă în starea coloidală, atunci proprietățile particulare ale stratului superficial au o influență determinantă asupra altor proprietăți.

În felul acesta particulele coloidale avînd suprafață mare prezintă proprietăți noi, caracteristice stării coloidale. Printre cele mai importante sunt procesele de adsorbție la interfața dintre particulele coloidale și mediu de dispersie. Apare astfel un așa-numit efect de suprafață determinat de faptul că moleculele din această regiune interfazică au o anumită orientare și o energie liberă mai mare decît moleculele din interiorul fazei dispersate. Efectul de suprafață crește

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spectaculos cu gradul de dispersie, deoarece creşte spectaculos suprafaţa fazei dispersate.

Prin urmare, se poate concluziona că proprietăţile speciale ale sistemelor coloidale îşi au sediul în suprafaţa mare a fazei dispersate, deoarece în regiunea interfazică dintre faza dispersată şi mediu de dispersie, în care sunt adsorbite molecule, acestea au orientări anumite şi energii libere diferite atît între ele cît mai ales diferite de ale celor neadsorbite. Diferenţele energetice dintre moleculele adsorbite sunt cauzate de diferenţele de orientare dintre ele.

Existenţa acestui exces de energie liberă superficială determină instabilitatea sistemelor coloidale eterogene care tind în mod spontan să-şi micşoreze energia liberă superficială prin unirea/contopirea particulelor coloidale proces care conduce astfel la micşorarea suprafeţei fazei dispersate. Aceste sisteme sunt instabile din punct de vedere termodinamic.

Proprietăţi specifice sistemelor coloidale pot prezenta şi sistemele omogene, stabile din punct de vedere termodinamic, cum sunt soluţiile compuşilor macromoleculari şi coloizii micelari de asociaţie. Aceste sisteme au unităţi cinetice de dimensiuni coloidale, fie că sunt formate prin reacţie chimică (polimerizarea), fie prin asociere reversibilă prin forţe intermoleculare de atracţie (micelele de săpun).

Chimia coloidală studiază două tipuri de sisteme disperse:

Coloizi liofobi – formaţi din două faze, una dispersată avînd dimensiuni coloidale, şi alta continuă formînd mediul de dispersie;
Coloizi liofili – formaţi dintr-o singură fază omogenă, cum sunt soluţiile compuşilor macromoleculari şi coloizii de asociaţie.

XIX.2 Proprietăţi ale soluţiilor coloidale

Printre cele mai intens studiate şi bine cunoscute sisteme coloidale sunt soluţiile coloidale. Cele mai importante caracteristici ale acestora sunt:
Prezintă fenomenul de opalescenţa, adică sunt capabile să împrăştie lumina. Dacă un fascicol de raze este trecut printr-o soluţie coloidală după ce străbate o lentilă, în soluţia coloidală apare aşa-numitul con Tyndall care este observabil din lateral. Acest fenomen indică eterogenetatea soluţiei coloidale.
Difuziunea particulelor în soluţiile coloidale este foarte lentă ceea ce indică existenţa unor particule mari de solut. Cu creşterea dimensiunii lor ele difuzează şi mai dificil din cauza creşterii frecării lor de solvent.
Soluţiile coloidale sunt caracterizate de presiuni osmotice foarte mici, deseori greu detectabile. Presiunea osmotică este o proprietate coligativă şi, la temperatură constantă, ea depinde numai de numărul de particule din volum.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare o presiune osmotică mică indică un număr mic de particule iar pentru aceeaşi concentraţie gravimetrică şi aceeaşi densitate a solutului cu cît presiunea osmotică este mai mică cu atît numărul de particule este mai mic dar ele sunt de dimensiuni mai mari.
Soluţiile coloidale pot suferi procesul de dializă, adică particulele coloidale pot fi separate prin intermediul unor membrane semipermeabile de impurităţile de mase moleculare scăzute. Aceste impurităţi trec prin membrana semipermeabilă iar particulele coloidale nu trec. Această proprietate indică, de asemenea, că particulele coloidale au dimensiuni mai mari decît acelea ale particulelor din soluţiile adevărate. Soluţiile coloidale pot suferi, de asemenea, şi procesul de electrodializă.
Spre deosebire de soluţiile adevărate, care sunt sisteme stabile, soluţiile coloidale sunt instabile putînd să sufere procesul de agregare, de coagulare (astfel particulele coloidale pot să fie separate sub acţiunea unor factori). Instabilitatea agregativă a soluţiilor coloidale este cu atît mai mare cu cît concentraţia lor este mai mare (rezultă că soluţiile coloidale tipice nu pot fi obţinute la concentraţii prea mari). Factorii care produc coagularea sunt: încălzirea, răcirea, agitarea intensă, adaosul de cantităţi foarte mici de electroliţi (care nu reacţionează cu particulele coloidale). Prin urmare, coagulare este un fenomen fizic nu chimic.
Soluţiile coloidale pot adesea să fie supuse procesului de electroforeză. Prin electroforeză particulele coloidale, care sunt încărcate electric, migrează în cîmp electric spre unul dintre cei doi electrozi (cele cationice spre catod iar cele anionice spre anod).

XIX.3 Sistemele coloidale şi biologia

Orice substanţă, în condiţii potrivite, poate să se găsească în stare coloidală. Starea coloidală este întîlnită atît în sistemele nevii cît şi în sistemele vii.

Formarea şi îmbătrînirea materiei vii urmează îndeaproape legile chimiei coloidale:
un sistem coloidal suferă spontan transformări, rămînînd în esenţă acelaşi şi menţinîndu-şi compoziţia intactă;
nivelul de organizare a stării coloidale (supramolecular sau înalt molecular) corespunde nivelului de organizare din sistemele vii.
În sistemele vii se întîlnesc numeroase sisteme disperse: muşchii, celulele nervoase, membranele celulare, genele, viruşii, protoplasma, sîngele, laptele etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XIX.4 Clasificarea sistemelor disperse

XIX.4.1 După natura interacțiunii cu mediul de dispersie

După natura interacțiunii cu mediul de dispersie sistemele coloidale se pot clasifica în două categorii:

- liofile;
- liofobe.

Liofilia este aptitudinea particulelor coloidale de a atașa foarte puternic și în număr mare moleculele mediului de dispersie formînd o anvelopă de solvatare.
Liofobia este inaptitudinea particulelor coloidale de a atașa moleculele mediului de dispersie. (Dacă mediul de dispersie este apa, atunci cei doi termeni devin hidrofilie și hidrofobie).

Coloizii liofobi:

- suferă interacțiune slabă cu mediul de dispersie;
- sunt sisteme coloidale eterogene înalt dispersate;
- sunt formate de substanțe neorganice în mediu de dispersie neapos;
- nu prezintă stabilitate termodinamică;
- nu prezintă stabilitate de agregare;
- suferă transformări ireversibile;
- la separare rezultă precipitate cu structura pulverulentă, practic neconținînd solvent în cazul coloizilor tipici; sunt și coloizi liofobi ce prezintă o anumită liofilie;
- stabilitatea lor poate fi conferită de prezența unui al treilea component, numit stabilizator;
  - stabilitatea poate fi „electrocratică", asigurată prin formarea unui strat dublu electrochimic la interfața fază dispersată-mediu de dispersie;
  - stabilitatea poate fi „liocratică", asigurată prin formarea unor straturi protectoare de adsorbție formate din macromolecule sau molecule amfifilice neionice (molecule organice cu o parte nepolară și o parte polară, ionică sau neionică).

Coloizii liofili:

- suferă interacțiune puternică cu mediul de dispersie;
- sun sisteme coloidale omogene (soluții adevărate);
- sunt formate de substanțe macromoleculare sau de mari dimensiuni, de regulă organice;
- sunt stabile termodinamic;
- pot fi distruse printr-o modificare profundă a naturii solventului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- transformările sunt reversibile.

Observații:

- substanțele macromoleculare pot forma atît coloizi liofili (în care unitatea cinetică este macromolecula) cît şi coloizi liofobi (în care unitatea cinetică este un agregat de macromolecule asociate prin forțe de atracție fizică).

XIX.4.2 După gradul de dispersie

După gradul de dispersie sistemele coloidale se clasifică în trei grupe:

- ultramicroeterogene sau înalt disperse (10^{-7} cm < r < 10^{-5} cm);
- microeterogene sau pseudocoloidale (10^{-5} cm < r < 10^{-3} cm);
- grosier disperse.

Odată cu scăderea gradului de dispersie creşte tendința de separare prin sedimentare şi scade stabilitatea cinetică la sedimentare. Mărimea $\Delta = \frac{1}{r}$ reprezintă numărul de unități cinetice cuprinse într-un cm; $\langle r \rangle : cm$.

XIX.4.3 După numărul dimensiunilor dispersate

După numărul de dimensiuni dispersate sistemele coloidale se clasifică în patru tipuri:

- bidimensionale (cu o singură dimensiune înalt dispersă);
- unidimensionale (cu două dimensiuni dispersate);
- corpusculare (cu trei dimensiuni dispersate);
- coerente (aparent fără dimensiuni dispersate).

În cazul sistemelor bidimensionale intră:

- filmele de adsorbție;
- monostraturile şi polistraturile depuse;
- suprafața internă a porilor şi catalizatorilor;
- filmele superficiale din emulsii, spume, celule vii.

Membranele celulare sunt alcătuite din două sau patru straturi de molecule organice cu o anumita orientare. Aceste membrane ca şi straturile superficiale ce le însoțesc au proprietăți diferite de cele ale fazelor pe care le separă.

În cazul sistemelor unidimensionale (sau fibrilare) intră:

- lanțuri macromoleculare rigide;
- polimeri cu conformație de helix în mediu lichid;
- fibre sintetice;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- fibre naturale;
- nervi.

În cazul sistemelor corpusculare intră:
- dispersiile cu particule sferice sau cvasisferice;
- proteine globulare;
- macromolecule în solvenți buni, cu conformație de ghem statistic.

În cazul sistemelor coerente (cum ar fi corpurile poroase, capilare, de tipul gelurilor, adsorbanților solizi, schimbătorilor de ioni, membranelor), acestea apar prin unirea într-un număr limitat de puncte a sistemelor corpusculare sau fibrilare încît atît mediul de dispersie cît şi faza dispersată pot fi continue. Unirea poate fi realizată prin forțe:
- fizice – gelatinizare (acestea pot fi reversibile);
- chimice – reticulare.

XIX.4.4 După natura (starea de agregare) a fazelor

După natura (starea de agregare) a fazelor formatoare sistemele disperse liofobe pot fi clasificate în nouă tipuri:

Faza dispersata	*Mediu de dispersie*	*Simbolul*	*Denumirea sistemului*	*Exemple*
Solid	Solid	S/S	soluții coloidale solide	pietre semipreționase
	Lichid	S/L	sol, suspensie	bacterii, celule roşii
	Gaz	S/G	aerosol	praf cosmic
Lichid	Solid	L/S	liogeluri, geluri	ruj de buze
	Lichid	L/L	emulsii	lapte
	Gaz	L/G	aeroemulsii	ceața, nori
Gaz	Solid	G/S	xerogeluri	silicagel, cărbune activ
	Lichid	G/L	spume	cosmetice spumante
	Gaz	G/G	sisteme cu fluctuații de densitate	atmosfera terestră

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sistemele înalt disperse se numesc **sol** (hidrosol, organosol, aerosol în funcție de natura mediului de dispersie).

Sistemele grosier disperse de tipul S/L se numesc suspensii iar de tipul L/L se numesc emulsii.

XIX.4.5 Clasificarea coloizilor macromoleculari

Compușii macromoleculari (naturali şi sintetici), dizolvați spontan pînă la dimensiunile unei molecule în solvenți buni, conduc la soluții omogene, monofazice care seamănă în principiu cu soluțiile moleculare.

Dimensiunea macromoleculei este însă comparabilă cu ordinul de mărime al particulelor coloidale şi de aceea soluțiile compuşilor macromoleculari au proprietăți apropiate de cele ale coloizilor: difuzia, filtrarea prin membrane, proprietăți optice.

Soluțiile compuşilor macromoleculari se pot transforma uşor în sisteme coloidale liofobe (sol sau gel) printr-o uşoară modificare a interacțiunilor dintre polimer şi mediul lichid. Astfel, dacă la soluția apoasă a unei proteine dizolvate molecular se adaugă alcool, atunci aceasta se transformă în sol liofob.

În funcție de structura polimerilor în faza solidă la dispersarea lor în lichid, aceştia pot avea diferite conformații. Se pot distinge trei clase:

Clasa I:

- polimeri sintetici care în stare solidă sunt amorfi sau parțial cristalizați cu macromolecule liniare;
- în solvenți buni, aceştia capătă conformația de „ghem statistic" (coloizi liofili);
- în solvenți slabi formează agregate moleculare (coloizi liofobi).

Clasa II:

- polimeri cu structură definită precum polipeptidele sintetice, unele proteine fibrilare, acizi nucleici;
- polimerii care pot forma legături de hidrogen intramoleculare au o structură de helix;
- polimerii care pot forma legături de hidrogen atît intramoleculare cît şi intermoleculare au o structură mai complexă de funie (stranded helix) sau stratificată;
- structura de helix se poate menține în mediu lichid dar se transformă în ghem statistic în solvenți care pot forma legături de hidrogen puternice (uree, formaldehida);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- structurile înfăşurate sau stratificate nu se menţin în medii lichide, transformîndu-se în structuri helix sau ghem statistic;
- polimerii naturali în stare solidă nu sunt mereu structuraţi în totalitate, prezentînd procente variabile de structură helix.

Clasa III:

- polimeri solizi cu structuri compacte şi simetrice (elipsoizi prolaţi şi oblaţi);
- în mediu lichid aceste structuri se pot păstra (proteine globulare, viruşi), dar se modifică în funcţie de natura polimerului şi a mediului de dispersie;
- prezenţa legăturilor disulfidice contribuie la păstrarea structurii compacte.

Polimerii naturali:

- au grad mic de polimerizare;
- au o ordine strictă de secvenţiere;
- prezintă forme superioare de organizare supramoleculară.

Organismul uman poate sintetiza pînă la $5x10^6$ tipuri diferite de polimeri, cuprinzînd între 39 şi 8200 aminoacizi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XX

STRUCTURA SISTEMELOR COLOIDALE

XX.1 Structura solilor liofobi

În cazul sistemelor disperse de tipul solilor S/L stabilizate cu electroliți, unitatea cinetică se numește micela liofobă. Structura ei reflectă formarea stratului dublu electrochimic care o și menține în dispersie.

Imaginea generală despre micelele dintr-un sistem dispers:

- trebuie să fie foarte mici (există o distribuție de dimensiuni);
- posedă sarcini de același semn (deși în număr variabil în funcție de mărime);
- sunt expuse solvatării.

Primul factor se opune sedimentării particulelor, deoarece violenta agitație termică este eficientă cînd particulele sunt mici.
Al doilea și al treilea factor se opun aglutinării în particule mai mari (coagulării).

Sarcinile particulelor coloidale sunt determinate de procesele de adsorbție din regiunea interfazică:

- particulă coloidală devine încărcată deoarece ea adsoarbe preferențial (selectiv) o singură specie ionică din soluție în funcție de natura substanței coloidale și de condițiile experimentale;
- întreg acest ansamblu, care este o unitate cinetică, este particula coloidală, iar partea din aceasta pe care se adsorb preferențial ionii este nucleul particulei;
- în jurul acestei particule încărcate, ionii de semn contrar celor adsorbiți sunt expuși atracției electrostatice; cei mai apropiați sunt atrași mai puternic și se mișcă odată cu particula, formînd micela (neîncărcată), cei mai depărtați capătă libertate de mișcare prin mediu de dispersie fiind expuși agitației termice.

Să considerăm un sol de anhidridă silicică (SiO_2) numit și sol de acid silicic (H_2SiO_3) și să-l analizăm structura:

- nucleul fiecărei particule din acest sol este format dintr-un număr ridicat de molecule de SiO_2; fie *m* valoarea medie a acestui număr;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- moleculele de SiO_2 de la suprafața acestui nucleu reacționează cu molecule de apă înconjurătoare, formînd H_2SiO_3; prin urmare la suprafața nucleului apar molecule de H_2SiO_3; fie $n<m$ (din cauză că pe suprafața nucleului sunt mai puține molecule de dioxid de siliciu decît în întregul nucleu) numărul de molecule de acid silicic formate, dintre aceste n molecule x disociază, iar n-x rămîn ca atare; ansamblul acesta format din nucleul $[SiO_2]_m$, din stratul adsorbit $(n\text{-}x)\ H_2SiO_3$ şi din $x\ SiO_3^{2-}$ constituie particula;
- cei $2x\ H^+$ din soluția înconjurătoare sunt atraşi în jurul particulei;
- acest întreg ansamblu formează micela şi se pot scrie două formule ale ei:
  - prima descrisă mai sus:

$$\{[SiO_2]_m, (n-x)H_2SiO_3, xSiO_3^{2-}\}2xH^+$$

nucleu

particulă

micelă

  - a doua dacă se admite că toate cele n molecule de H_2SiO_3 sunt complet disociate, iar în stratul de adsorbție rămîn $2(n\text{-}x)\ H^+$; acest ansamblu este particula acum;

$$\{[SiO_2]_m, nSiO_3^{2-}, 2(n-x)H^+\}2xH^+$$

nucleu

particulă

micelă

- în micela inițială:
  - $x\ SiO_3^{2-}$ sunt ionii determinanți de potențial dar şi ionii din stratul fix;
  - $2x\ H^+$ sunt contraionii din stratul difuz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- în această a doua micelă:
  - $n\ SiO_3^{2-}$ şi $2(n-x)\ H^+$ sunt ionii determinanți de potențial;
  - $2(n-x)\ H^+$ sunt contraionii din stratul fix;
  - $2x\ H^+$ sunt contraionii din stratul difuz.

Cele două straturi fix şi difuz alcătuiesc stratul dublu electrochimic cu efect stabilizant asupra structurii micelei.

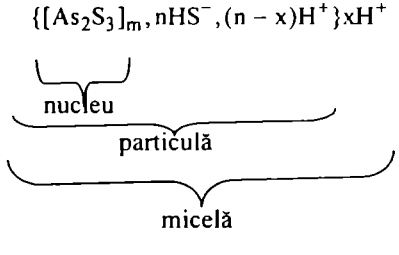
Exemplul 1. Scrieți o formulă echivalentă a micelei $\{[As_2S_3]_m, nHS^-, (n-x)H^+\}xH^+$ şi apoi caracterizați-le pe amîndouă.

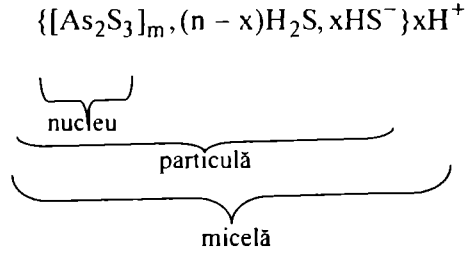
Soluție:

Formula echivalentă este: $\{[As_2S_3]_m, (n-x)H_2S, xHS^-\}xH^+$.

Particula de sarcină: x-
Ioni determinanți de potențial:
$nHS^-, (n-x)H^+$
Ioni din stratul fix:
$(n-x)H^+$
Contraioni din stratul difuz:
xH^+

Particula de sarcină: x-
Ioni determinanți de potențial:
xHS^-
Ioni din stratul fix:
xHS^-
Contraioni din stratul difuz:
xH^+



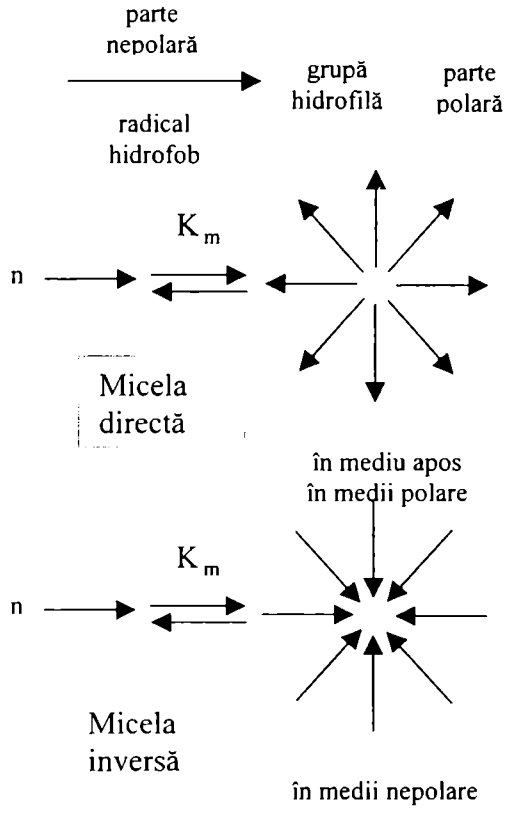


XX.2 Structura coloizilor liofili de asociație (micele de asociație)

Unitățile cinetice ale coloizilor liofili de asociație se numesc micele de asociație. Acestea se formează din molecule organice amfifile, numite şi surfactanți, (formate dint-un radical hidrofob şi o grupă polară hidrofilă, ionică sau neionică) care se asociază prin forțe fizice (fenomenul se datorează tendinței părților hidrofobe de a-şi micşora suprafața de contact cu mediul apos în cazul micelei directe sau tendinței părților hidrofile de a-şi micşora suprafața de contact cu mediul nepolar în cazul micelei inverse) cînd se atinge o anumită concentrație denumită concentrație critică micelară (ccm).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La ccm proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor de surfactanți se schimbă brusc, fapt pe care se bazează metodele de determinare ale acestei mărimi.



La concentrații mai mari, micelele de asociație inițial sferice se transformă în micele anizometrice elipsoidale, lamelare sau cilindrice, formînd mezofaze cristal-lichide.

Evident, micelele de asociație sunt unități cinetice dinamice de echilibru. Micelele de asociație sunt caracterizate printr-un număr de agregare, egal cu numărul de molecule amfifile ce formează micela și printr-o masă micelară (echivalentă cu masa de particulă a coloizilor liofobi).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XX.3 Cauza apariției sarcinii particulelor coloidale

Experiența a condus la regula următoare:

un element conținut în nucleu intră, în general, și în compoziția ionilor pe care suprafața nucleului îi adsoarbe în manieră privilegiată și care determină semnul sarcinii particulei.

Astfel în cazul solului liofob $\{[SiO_2]_m,(n-x)H_2SiO_3,xSiO_3^{2-}\}2xH^+$ elementul respectiv este Si conținut atît în nucleul $[SiO_2]_m$ cît și în ionii determinanți de potențial SiO_3^{2-} (și de asemenea, în moleculele de H_2SiO_3). Iată alte două exemple de soli:

$$\{[As_2S_3]_m,nHS^-,(n-x)H^+\}xH^+$$

în care nucleul conține S care se găsește și în ionul determinant de potențial HS^-.

$$\{[Fe(OH)_3]_m,nFe^{3+},3(n-x)Cl^-\}3xCl^-$$

în care nucleul conține Fe care se găsește și în ionul determinant de potențial Fe^{3+}.

Modul de preparare a unui sol hidrofob determină compoziția acestuia. De exemplu, dacă se titrează o soluție diluată de KBr cu $AgNO_3$ și dacă se oprește titrarea puțin înainte de punctul de echivalență, adică astfel încît în soluție să rămînă un mic exces de KBr, se poate obține, în anumite condiții, o soluție coloidală de $AgBr$ ale cărei particule sunt încărcate negativ, micela fiind:

$$\{[AgBr]_m,nBr^-,(n-x)K^+\}xK^+$$

Din contră, dacă se titrează o soluție diluată de $AgNO_3$ cu KBr și dacă se oprește titrarea cu puțin înainte de punctul de echivalență, adică astfel încît în soluție să rămînă un mic exces de $AgNO_3$, se poate obține, în anumite condiții, o soluție coloidală de $AgBr$ ale cărei particule sunt încărcate pozitiv, micela fiind:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\{[AgBr]_m, nAg^+, (n-x)NO_3^-\}xNO_3^-$$

Astfel, în prima experiență, nucleul de AgBr absoarbe ionul Br^-, deoarece acesta este în exces și este comun și cu nucleul, iar particula se încarcă negativ; în a doua experiență, nucleul de AgBr absoarbe ionul Ag^+, deoarece acesta este în exces și este comun și cu nucleul, iar particula se încarcă pozitiv. În primul caz micela conține contraionul K^+, iar în al doilea caz contraionul NO_3^-.

Trebuie remarcat faptul că în prima experiență în soluție concentrația ionului K^+ este mult mai mare decît aceea a ionului Br^-, iar în a doua experiență în soluție concentrația ionului NO_3^- este mult mai mare decît aceea a ionului Ag^+.

Se poate da o explicație a acestui fenomen. Majoritatea agregatelor coloidale au o structură cristalină. Cristalele foarte mici constituente adsorb, de preferință, din soluție ionii care intră în rețeaua lor cristalină.

Astfel în primul caz soluția de dinainte de punctul de echivalență conține, pe lîngă micile cristale de AgBr, apărute prin precipitare, ionii K^+ (mult), Br^- (puțin, cel netitrat) și NO_3^- (mult, din titrant), cristalele de AgBr adsorb Br^-.

În al doilea caz, soluția de dinainte de punctul de echivalență conține pe lîngă micile cristale de AgBr, apărute prin precipitare, ionii NO_3^- (mult), Ag^+ (puțin, cel netitrat) și Br^- (mult, din titrant), cristalele de AgBr adsorb Ag^+.

Să considerăm un cristal de AgBr tipic, adică în care numerele de ioni de Ag^+ și de ioni de Br^- sunt egale astfel încît cristalul, în ansamblul său, este electroneutru. Evident, pe fețele cristalului sunt dispuși, în mod alternativ, ioni de Ag^+ și de Br^-.

Dacă acest cristal inițial este introdus într-o soluție de KBr atunci acesta tinde să crească în continuare ca urmare a atracției exercitate de ionii de Ag^+ superficiali asupra ionilor de Br^- din soluție. Creșterea are loc pînă cînd toți ionii de Ag^+ superficiali vor fi înconjurați de ioni de Br^- în rețea. În acest fel cristalul final obținut va fi nu numai mai mare dar și încărcat din punct de vedere electric cu o sarcină excedentară negativă. Contraionul va fi în acest caz ionul de K^+.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Construcția cristalului final are loc nu numai pentru că Ag^+ și Br^- formează un compus insolubil pe suprafețele cristalului inițial ci și pentru că ionul în exces este identic cu unul dintre ionii din cristal, fiind astfel cel mai potrivit pentru cristalizare. Rezultatul aceste completări a creșterii unui cristal de AgBr într-o soluție de KBr, spre exemplu, este, în mod evident, formarea unui strat dublu electrochimic asigurat de ionii determinanți de potențial, Br^-, și contraionii K^+. Acest strat dublu electrochimic asigură stabilitatea cristalului final.

Solul de AgBr este deci obținut în prezența unui exces de $AgNO_3$ sau KBr deoarece aceşti electroliți stabilizează particulele de AgBr prin formarea unui strat dublu electrochimic pe suprafața lor. Stabilitatea solului de AgBr avînd particulă cu sarcina negativă (adică cu Br^- adsorbit pe nucleu) este mai mare decît stabilitatea solului de AgBr avînd particulă cu sarcina pozitivă (adică cu Ag^+ adsorbit pe nucleu) deoarece ionul Br^- se adsoarbe mai puternic decît ionul Ag^+ pe nucleu. Prin urmare, la punctul izoelectric al celor doi soli există un exces de Ag^+ pe solul cu Ag^+ adsorbit față de Br^- în solul cu Br^- adsorbit.

Exemplul 2. Să considerăm un cristal de AgBr tipic, adică în care numerele de ioni de Ag^+ şi de ioni de Br^- sunt egale astfel încît cristalul, în ansamblul său, este electroneutru. Evident, pe fețele cristalului sunt dispuşi, în mod alternativ, ioni de Ag^+ şi de Br^-.

Soluție:
Dacă acest cristal inițial este introdus într-o soluție de $AgNO_3$ atunci acesta tinde să crească în continuare ca urmare a atracției exercitate de ionii de Br^- superficiali asupra ionilor de Ag^+ din soluție. Creşterea are loc pînă cînd toți ionii de Br^- superficiali vor fi înconjurați de ioni de Ag^+ în rețea. În acest fel cristalul final obținut va fi nu numai mai mare dar şi încărcat din punct de vedere electric cu o sarcină excedentară negativă. Contraionul va fi în acest caz ionul de NO_3^-.

Este de adăugat că şi ionii izomorfi celor din cristal pot să fie utilizați pentru creşterea cristalului dacă pot forma un compus greu solubil cu celălalt ion din compoziția cristalului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 3. Ce se întîmplă dacă un cristal de AgI este introdus într-o soluție de KBr ?

Soluție:

Ionul de Br^- este izomorf cu cel de I^- şi, prin urmare, cristalul final obținut va fi completat cu ioni de Br^- acolo unde există ioni de Ag^+ superficiali deoarece compusul $AgBr$ este greu solubil.

Exemplul 4. Să se scrie formula micelei dacă un cristal de AgI este introdus într-o soluție de KBr ?

Soluție:

$\{[AgI]_m, nBr^-, (n-x)K^+\}xK^+$

Exemplul 5. Considerînd cei trei soli ce se pot obține din titrarea $AgNO_3$ separat cu KCl, KBr şi KI dar oprind titrarea înainte de punctul de echivalență, să se ordoneze cele trei micele după stabilitatea lor descrescătoare oferindu-se şi explicația.

Soluție:

$\{[AgI]_m, nI^-, (n-x)K^+\}xK^+ >$

$\{[AgBr]_m, nBr^-, (n-x)K^+\}xK^+ >$

$\{[AgCl]_m, nCl^-, (n-x)K^+\}xK^+$

deoarece solubilitatea cristalelor creşte în acelaşi sens $AgI < AgBr < AgCl$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XXI

STRATUL DUBLU ELECTROCHIMIC

XXI.1 Generalități

Două faze chimice aflate în contact direct generează o regiune interfazică având proprietăți specifice, distincte de cele ale celor două faze pure aflate în contact direct.

În această regiune interfazică se produce o redistribuire de sarcini electrice (ioni) și de dipoli ce generează așa-numitul stat dublu electrochimic. În cele două parți ale lui, sarcinile electrice nete sunt egale dar opuse ca semn, astfel încît, pe ansamblu stratul dublu electrochimic este electroneutru Ca urmare a distribuției de sarcini electrice o diferență de potențiale electrice apare pe stratul dublu electrochimic.

Stratul dublu electrochimic apare atît la interfața electrodică cît și la interfața dintre particulele coloidale și mediul de dispersie. În cazul sistemelor disperse formarea stratului dublu electrochimic joaca un rol stabilizator.

Apariția sarcinilor electrice superficiale în sistemele disperse este determinată de:

a) disocierea grupelor ionogene din faza dispersată (astfel de grupe sunt: $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-SO_4H$); astfel de grupe se pot găsi atît polimeri ionogeni (polielectroliți) cît și în coloizii micelari de asociație; cînd aceeași moleculă conține atît grupe acide, cît și grupe bazice, sistemul se numește amfoter, iar sarcina rezultată prin disociere depinde de pH;
b) adsorbția ionilor din mediul de dispersie pe suprafața de separație în cazul dispersiilor liofobe (de revăzut formarea solilor pe bază de AgBr); în general, dintre cei doi ioni ai apei, hidroxilul se adsoarbe mai bine decît protonul și de aceea apa se încarcă pozitiv;
c) adsorbția unor molecule polare și disocierea acestora pe suprafața de separare.

Evident, între stratul dublu electrochimic de la interfața electrodică și cel de la interfața dintre particulele coloidale și mediul de dispersie există deosebiri geometrice evidente: primul este, de regulă plan iar al doilea este o regiune dintre două sfere concentrice.

În principiu, stratul dublu electrochimic este alcătuit dintr-un strat de ioni fix legat de suprafața solidului (fazei dispersate) avînd o distribuție uniformă de sarcină și dintr-un strat de contraioni în soluția electrolitică (în mediul de dispersie) avînd o distribuție sau alta de contraioni și, evident, de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sarcină dar genetic legat de stratul fix. Între contraionii din acest strat şi ionii de aceeaşi sarcină din soluție (din mediul de dispersie) există un echilibru dinamic. Sarcinile din cele două straturi sunt egale dar de semn contrar. Influența solventului, în ambele cazuri de strat dublu electrochimic, se exercită prin constanta sa dielectrică.

XXI.2 Modelul Helmholtz-Perrin

Acest model se mai numeşte modelul sarcinii fixe sau modelul condensatorului plan-paralel sau modelul stratului dublu compact.

Stratul dublu electrochimic este privit ca un condensator plan-paralel pe ale cărui armături sunt dispuse, în mod rigid, sarcinile q_M (în stratul fix) şi q_S (în stratul de contraioni). Evident, o armătură se află pe faza solidă (metal sau fază dispersată), iar cealaltă în soluție (în mediul de dispersie) la o distanță de ordinul de mărime al unei molecule de apă pentru interfața electrodică.

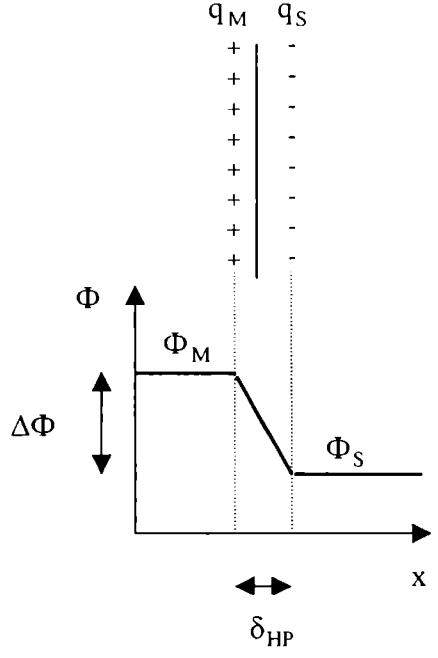


Figura 1. Stratul dublu electrochimic Helmholtz-Perrin (modelul sarcinii fixe) şi căderea liniară de potențial electric

Evident sarcina q_M este distribuită în metal (în faza dispersată) foarte aproape de suprafața sa iar sarcina q_S este distribuită în soluție (în mediul de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dispersie) într-un plan paralel cu suprafața metalului (fazei dispersate), şi care trece prin centrele de greutate ale contraionilor adsorbiți la suprafața metalului. Principalele trăsături ale modelului Helmholtz-Perrin sunt:

- Condiția de electroneutralitate a stratului dublu electrochimic cere ca sarcinile de pe cele două armături să fie egale dar de semn opus $q_M = -q_S$.
- Căderea de potențial este liniară şi ea se epuizează pe grosimea δ_{HP} a stratului dublu electrochimic.

$$E_{\delta_{HP}} = \Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$$

- Capacitatea stratului dublu electrochimic este constantă cu potențialul dacă constanta dielectrică ε şi grosimea δ_{HP} ale stratului dublu electrochimic sunt constante.

$$C_d = \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon}{\delta}$$

- Nu consideră decît interacțiile electrostatice dintre ioni şi suprafața solidului (fazei dispersate).

Principalele critici aduse modelului stratului dublu compact sunt:

- Nu explică variația concentrației ionilor în soluție în regiunea interfazică.
- Nu explică variația observată experimental a capacității stratului dublu electrochimic cu căderea de potențial în soluții diluate. Pare adecvat pentru soluțiile concentrate.
- Nu explică dependența structurii stratului dublu-electrochimic în primul rînd de anioni, şi abia în al doilea rînd de cationi.
- Nu consideră adsorbția specifică a ionilor (mai ales a anionilor) şi a moleculelor.
- Grosime stratului dublu compact este mult prea mică.
- Planul de curgere, adică planul care delimitează stratul de soluție aderentă la faza solidă, şi care determină aşa-numitul potențial electrocinetic, ζ, important în electroforeză, spre exemplu, are o grosime mai mare decît δ_{HP}.
- În plus, potențialul electrocinetic este diferit de valoarea $E_{\delta_{HP}} = \Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$ la care conduce modelul stratului dublu compact în care planul de curgere este determinat de planul stratului dublu dinspre soluție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XXI.3 Modelul Gouy-Chapman

Acest model este cunoscut şi sub numele de modelul sarcinii difuze. Armătura din metal este în continuare un plan paralel cu suprafaţa fazei solide şi fix, sau din particula din micelă este o sferă concentrică interioară particulei. şi fixă. În schimb armatura din soluţia electrolitică (din mediul de dispersie) nu mai este astfel definită deoarece ionii din soluţia electrolitică sau din mediul de dispersie sunt expuşi acţiunii antagonice a două forţe:

- forţa electrică de atracţie pentru ionii de semn contrar, şi de respingere pentru ionii de acelaşi semn; această forţă este exercitată de sarcina q_M;
- forţa de împrăştiere exercitată de agitaţia termică (care este o mişcare foarte violentă).

La stabilirea echilibrului dintre cele două forţe (electrică şi termică) se stabileşte o distribuţie medie în timp.

Evident, sarcina q_M este în continuare distribuită în metal (în faza dispersată) foarte aproape de suprafaţa sa iar sarcina q_S este distribuită în soluţie (în mediul de dispersie) cu o densitate de sarcină a contraionilor descrescătoare dinspre metal (faza dispersată) spre soluţie.

Principalele trăsături ale modelului Gouy-Chapman sunt:

- Condiţia de electroneutralitate a stratului dublu electrochimic cere ca $q_M = -q_S$.
- Căderea de potenţial este exponenţială şi nu se epuizează pe grosimea δ_{HP} caracteristică stratului dublu compact. Grosimea stratului dublu electrochimic în modelul sarcinii difuze este mai mare decît grosimea δ_{HP}, $\delta_{GC} > \delta_{HP}$:

$$E_{\delta_{HP}} = \Delta\Phi_\delta = \Phi_M - \Phi_\delta$$
$$E_{\delta_{GC}} = \Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$$

- Capacitatea stratului dublu electrochimic nu mai este constantă cu potenţialul chiar dacă constanta dielectrică ε şi grosimea δ_{GC} ale stratului dublu electrochimic sunt constante.
- Nu consideră decît interacţiile electrostatice dintre ioni şi suprafaţa solidului (fazei dispersate).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

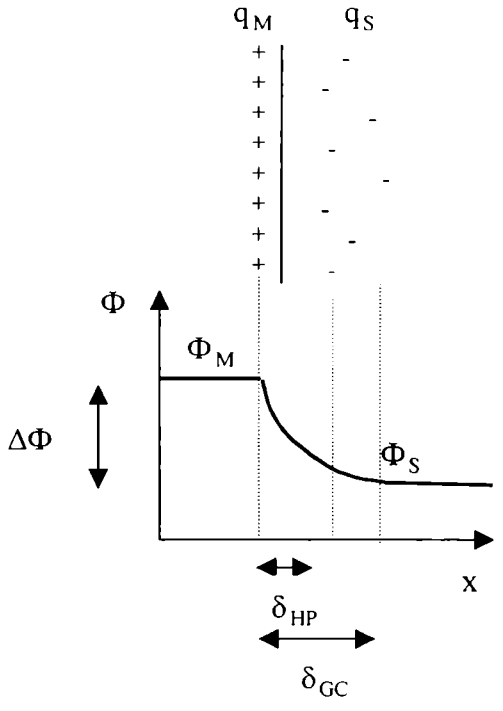


Figura 2. Stratul dublu electrochimic Gouy-Chapman (modelul sarcinii difuze) şi căderea neliniară de potenţial electric

Principalele critici aduse modelului stratului dublu difuz sunt:

- Nu explică variaţia concentraţiei ionilor în soluţie în regiunea interfazică.
- Explică variaţia observată experimental a capacităţii stratului dublu electrochimic cu căderea de potenţial în soluţii diluate dar nu şi în soluţiile concentrate.
- Nu explică dependenţa structurii stratului dublu-electrochimic în primul rînd de anioni, şi abia în al doilea rînd de cationi.
- Nu consideră adsorbţia specifică a ionilor (mai ales a anionilor) şi a moleculelor.
- Planul de curgere, adică planul care delimitează stratul de soluţie aderentă la faza solidă, şi care determină aşa-numitul potenţial electrocinetic, ζ, important în electroforeză, spre exemplu, are o grosime mai mică decît δ_{GC}.
- În plus, potenţialul electrocinetic este între $E_{\delta_{HP}}$ şi $E_{\delta_{GC}}$.

Avînd în vedere echilibrul forţelor electrice şi forţelor termice ce acţionează asupra ionilor în soluţia electrolitică, se poate face o paralelă între modelul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Gouy-Chapman şi teoria Debye-Huckel. Variația potențialului electric cu distanța x de la suprafața metalului (în cazul electrodului) sau a particulei (în cazul particulei din micelă) este de natură exponențială:

$$\Phi_x = \Phi_M \cdot e^{-\kappa x}$$

unde κ^{-1} este aşa-numita lungimea reciprocă Debye-Huckel.

XXI.4 Modelul Stern

Acest model este o sinteză între modelul sarcinii fixe în soluție (Helmholtz-Perrin) şi modelul sarcinii difuze în soluție (Gouy-Chapman). Armătura din metal a stratului dublu-electrochimic, este în continuare un plan paralel, însă sarcina din soluție, alcătuită din ioni, este distribuită astfel:

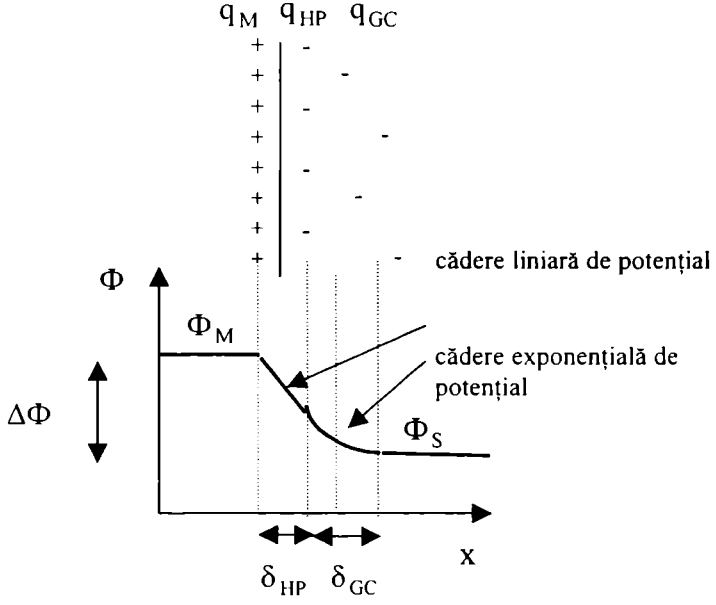


Figura 3. Stratul dublu electrochimic Stern, compromis între modelul Helmholtz-Perrin (modelul sarcinii fixe) şi modelul Gouy-Chapman (modelul sarcinii difuze) şi căderea neliniară de potențial electric

- sarcina q_{HP} ca în modelul sarcinii fixe, "în contact" cu suprafața solidului (fazei dispersate);
  - ♣ căderea de potențial fiind aici liniară, ca în soluțiile concentrate;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- sarcina q_{GC} este împrăştiată în soluţie ca în modelul sarcinii difuze (în mediul de dispersie);
  - ♣ căderea de potenţial fiind aici exponenţială ca în soluţiile diluate;
- q_M distribuită în faza solidă (plan paralel) sau în particula micelei (sferă concentrică).

Principalele trăsături ale modelului Stern sunt:

- Condiţia de electroneutralitate a stratului dublu electrochimic cere ca $q_M = -q_S$ unde, evident, $q_S = q_{HP} + q_{GC}$.
- Căderea de potenţial în stratul dublu electrochimic este liniară în stratul compact şi exponenţială în stratul difuz.

- Capacitatea stratului dublu-electrochimic este exprimată prin formula:

$$\frac{1}{C_{sde}} = \frac{1}{C_{HP}} + \frac{1}{C_{GC}}$$

fiind un circuit serie de două capacităţi C_{HP} şi C_{GC}.

- ♣ în soluţii concentrate $C_{HP} << C_{GC}$ şi $C_{sde} \approx C_{HP}$.
- ♣ în soluţii diluate $C_{HP} >> C_{GC}$ şi $C_{sde} \approx C_{GC}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XXII

PREPARAREA SISTEMELOR DISPERSE

XXII.1 Generalități

Prepararea sistemelor disperse liofobe ridică probleme specifice.
Prepararea sistemelor disperse liofile are loc prin simpla dizolvare a polimerilor liniari în solvenți buni sau a moleculelor organice amfifile peste concentrația critică micelară.
Coloizii liofobi pot fi preparați pe două căi principale:

- procedee de condensare
  a moleculelor mici în agregate de dimensiuni coloidale;
- procedee de dispersare
  a materialului ce va forma faza discontinuă (dispersată) în mediu de dispersie.

Drept rezultat este apariția unei foarte mari suprafețe şi care este evident foarte curbată – aceasta este caracteristică sistemelor disperse ultramicroeterogene.
În cele două procedee se folosesc atît metode chimice, cît şi metode fizice.

XXII.2 Procedee de condensare

Procedeele de condensare sunt spontane şi constau în formarea sistemelor coloidale printr-un proces de cristalizare. Acesta decurge în două stadii: nucleația (sau apariția nucleelor/centrelor de cristalizare) într-o soluție suprasaturată. Condiția de suprasaturare este realizată fie printr-o reacție chimică ce conduce la un compus greu solubil fie prin descreşterea solubilității unui compus cînd un solvent este înlocuit cu altul, fie prin răcirea soluției etc. creşterea nucleelor care conduce la apariția cristalelor.

Pentru a obține sisteme coloidale trebuie ca viteza procesului de nucleație să fie mai mare decît viteza procesului de creştere a nucleelor. În acest fel apar multe cristale şi ele au dimensiuni coloidale. Gradul de dispersie al sistemului coloidal este scăzut, sistemul coloidal fiind mai degrabă monodispers. Dacă viteza procesului de nucleație este mai mică decît viteza procesului de creştere a nucleelor atunci se obțin puține cristale dar mari iar sistemul coloidal este mai degrabă polidispers. Evident, concentrațiile joacă şi ele un rol important în stabilirea celor două viteze. Concentrațiile foarte joase sau foarte mari conduc

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la sisteme coloidale monodisperse iar cele intermediare la sisteme coloidale polidisperse. Procedeele de condensare se realizează prin metoda:

- chimică
  cînd noua fază ia naştere ca urmare a desfăşurării unei reacţii chimice, cu formarea unui compus chimic nou, foarte puţin solubil în mediul de reacţie; un exemplu tipic este acela al reacţiei chimice de dublu schimb de precipitare pentru obţinerea solului de AgBr .
- fizică
  cînd noua fază se formează ca urmare a modificării solubilităţii unei substanţe în mediul de dispersie; sistemul coloidal se va forma datorită realizării soluţiei suprasaturate.

XXII.2.1 Metodele de condensare fizice

Metodele fizice realizează suprasaturarea soluţiei prin:
- evaporare;
- răcire;
- condensarea vaporilor;
- înlocuirea solventului.

XXII.2.2 Metodele de condensare chimice

- utilizează orice reacţie chimică (de dublu schimb, de hidroliză, redox, polimerizare) care conduce la o substanţă greu solubilă;
- formarea solilor are loc în domenii foarte înguste de concentraţii, deoarece solubilitatea produsului reacţiei trebuie să fie foarte mică;
- stabilitatea solului este asigurată prin excesul unuia dintre reactanţi care conferă particulelor coloidale sarcină electrică corespunzătoare (vezi cazul obţinerii prin titrare de precipitare a solilor cu nucleu de AgBr).

XXII.3 Procedee de dispersare

XXII.3.1 Metode de dispersare fizică

Procedeele de dispersare necesită consumarea unei energii exterioare. Ele constau în dezintegrarea solidelor şi lichidelor într-un mediu inert (care nu trebuie să reacţioneze cu substanţa de dispersat) rezultînd o dispersitate brusc crescută şi un sistem cu o interfaţă de arie considerabilă. Spre deosebire de dizolvare, dispersarea nu decurge spontan ci cu consum energetic extern (un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

lucru extern mecanic sau electric este cheltuit în scopul dezintegrării cînd forțe intermoleculare de atracție trebuie învinse). Dispersarea este realizată prin apariția unor microcrăpături la suprafața solidului. Aceste apar în "zonele slabe" ale unui cristal iar caracteristica de "zone slabe" este conferită de existența defectelor de rețea (defectele de rețea pot apărea la granița dintre microcristale componente ale solidului sau în zonele de eterogenitate). Forțele mecanice externe aplicate cu rol deformator grăbesc dezvoltarea microcrăpăturilor mai ales atunci cînd diferite substanțe sunt adsorbite din mediul de dispersie. Aceste substanțe pot fi ioni proveniți din electroliți sau molecule de surfactanți. Ionii şi/sau moleculele penetrează deschizăturile de la suprafață solidului, intră în golurile respective din rețea şi tind, sub acțiunea presiunii, să le lărgească promovînd astfel dispersarea.

Metodele de dispersare fizică constau în:

- dispersare mecanică care foloseşte:
  - mori cu bile:
    -cu vibrații mecanice periodice;
    -cu curent de aer;
  - mori coloidale:
    -cu dispersare între rotor şi stator;
    -cu dispersare între discuri paralele.

- dispersare ultrasonică pentru care:
  forțele necesare dispersării rezultă din alternarea locală a compresiunii şi expansiunii lichidului la trecerea undelor ultrasonice şi din efectul de cavitație (care se datorează formării şi spargerii bulelor de gaz dizolvat);
  în intervale de timp foarte scurte (10^{-4}-10^{-5}s) se produc variații locale ale presiunii de mii de atmosfere care pot dispersa atît lichide cît şi solide.
- dispersare electrică care se referă la:
  efectul arcului electric în curent continuu (Bredig): cînd se obțin dispersii ale materialelor din care sunt alcătuiți electrozii între care se realizează arcul electric. Pentru stabilizarea solilor se introduc diferiți stabilizatori (de exemplu hidroxizi alcalini) în mediu apos în care se prepară solul. Procesul de dispersare se realizează atît la catod cît şi la anod arătînd astfel rolul important jucat de procese cum ar fi procesele termice şi vaporizarea Prin această tehnică se obțin în special hidrosoli.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectul termic generat de formarea arcului electric nu permite utilizarea de solvenți organici pe care-I vaporizează.

efectul arcului electric în curent alternativ (Svedberg): Extinderea acestei tehnici pentru prepararea organosolilor s-a făcut prin utilizarea unor tensiuni alternative de mare frecvență şi prin imersarea electrozilor în pudra metalului de interes situată la baza celulei ce conține mediul de dispersie organic. Efectul termic ce acompaniază formarea arcului electric în mare măsură nu mai descompune solventul.

XXII.3.2 Metode de dispersare chimică

Peptizarea

- constă în trecerea unui precipitat proaspăt preparat sau a unui gel în stare de sol prin adăugarea unui agent chimic, de obicei electrolit, numit *peptizator*;
- peptizarea este o redispersare care poate fi realizată dacă se asigură condițiile de formare a unor straturi duble electrochimice sau a unor straturi de adsorbție protectoare la suprafața particulelor;
- peptizarea se realizează şi prin înlăturarea excesului de electrolit apărut la obținerea solului prin reacții chimice pînă la formarea straturilor duble electrochimice care asigură o respingere electrostatică între particule.

Peptizarea constă în trecerea unui precipitat format la coagulare în soluție coloidală (procesul este similar cu cel de dizolvare a proteinelor sub acțiunea pepsinei)

Peptizarea poate decurge cînd un precipitat este spălat cu apă sau cînd anumite substanțe numite peptizatori sunt utilizate. Ionii coagulanți sunt îndepărtați de pe precipitat sau ionii peptizatori sunt adsorbiți pe precipitat: aceste procese diferite generează stratul dublu electrochimic sau inelul de solvatare în jurul particulei coloidale cu rol de a contracara coeziunea dintre particule astfel încît acestea sunt suficient de stabile încît să fie expuse agitației termice fiind astfel distribuite în soluție. Prin urmare peptizarea şi coagularea se opun. Evident, cantitate de ion peptizator adăugat decide dispersitatea sistemului coloidal. La concentrații joase de ion peptizator se formează particule de ordin superior (obținute prin agregarea cîtorva particule primare) iar la concentrații mari se formează particule primare.

In peptizare acționează aşa-numita regulă a precipitării: pentru o cantitate constantă de peptizator cînd cantitatea de precipitat luată pentru peptizare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

creşte cantitatea de precipitat care se dizolvă (trece în soluţie) mai întîi creşte şi apoi descreşte (după ce trece printr-un maxim). Prin urmare, peptizarea diferă de dizolvarea obişnuită a precipitatului. Diferenţa este introdusă de peptizator (prezent în peptizare dar absent în dizolvare).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL XXIII

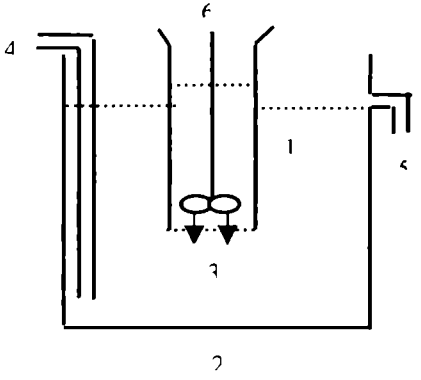
PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE

Pentru mărirea stabilității sistemelor coloidale liofobe şi purificarea sistemelor coloidale liofile şi liofobe substanțele micmoleculare ionice sau neionice rezultate în procesul de obținere trebuie utilizate tehnici de purificare sau de separare.

XXIII.1 Dializa

Procedeu de separare şi purificare bazat pe diferența în viteza de difuziune a unor componenți prin membrane semipermeabile. Materialul trecut prin membrană se numeşte difuzat, iar cel rămas – dializat.

Schema de principiu este prezentată în figura 4:



1. cilindru de sticlă cu soluția dializat;
2. cuva;
3. membrană semipermeabilă;
4. tub pentru intrarea apei
5. preaplin pentru ieşirea apei
6. agitator.

Figura 4. Schema de principiu a unui aparat pentru dializă.

Proba cu soluția de dializat se introduce în cilindrul 1, moleculele mici trec prin membrana 3 în sensul săgeților în cuva 2 (proteinele, polizaharidele, coloizii rămîn în cilindrul 1). Cu agitatorul 6 se omogenizează soluția de dializat astfel încît întregul gradient să acționeze asupra membranei. Prin cuva 2 se trece folosind tubul 4 apa proaspătă, demineralizată, iar prin preaplinul 5 se scoate soluția astfel încît gradientul de concentrație este întreținut la o valoare acceptabilă. Rolul gradientului de concentrație poate fi înțeles prin considerarea legii Fick I ($J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$, unde J_i este densitatea de flux, D_i

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

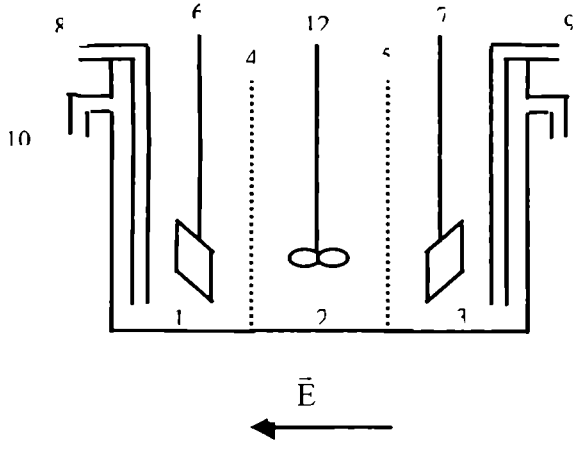
este coeficientul de difuziune iar $\frac{dc_i}{dx}$ este gradientul de concentrație din stratul de difuziune ce apare de o parte şi de alta a membranei.

XXIII.2 Electrodializa

Deoarece substanțele ce trebuie, în general, eliminate sunt săruri, deci ioni, mărirea vitezei de separare se poate realiza prin aplicarea unui cîmp electric. Metoda se numeşte electrodializa. Între electrozi se aplică o tensiune (mai mică la început, mai mare la sfîrşit, deoarece creşte rezistența ca urmare a eliminării ionilor).

O problemă poate fi eliminarea căldurii generate prin efect Joule , în acest caz aceste spații se răcesc folosind serpentine de răcire. De asemenea, electrozii se plasează cît mai aproape de cele două membrane pentru a reduce rezistența stratului de lichid dintre electrod şi membrana.

Schema de principiu este prezentată în figura 5:



1. spațiu catodic;
2. spațiu median;
3. spațiu anodic;
4. membrana semipermeabilă;
5. membrana semipermeabilă;
6. catod (+);
7. anod (-);
8. tub pentru intrarea apei;
9. tub pentru intrarea apei;
10. preaplin pentru ieşirea apei;
11. preaplin pentru ieşirea apei;
12. agitator.

Figura 5. Schema de principiu a unei celule pentru electrodializă.

Proba se introduce în spațiul median 2, cationii trec prin membrana 4 în spațiul catodic 1 atraşi de electrodul 6 care este catod (-), iar anionii trec prin membrana 5 în spațiul anodic 3 atraşi de electrodul 7 care este anod (+). Cu agitatorul 12 se omogenizează proba introdusă în spațiul median 2 în scopul întreținerii unui gradient de concentrație ridicat asupra membranelor.

Prin tuburile 8 şi 9 se introduce apa deionizată în spațiile catodic şi anodic, tot în scopul întreținerii unui gradient de concentrație ridicat asupra membranelor,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar soluția iese prin preaplinurile 10 şi 11 (se realizează astfel un gradient mare de concentrație). Din nou legea Fick I poate explica rolul gradientului de concentrație şi motivul pentru care se agită soluția supusă electrodializei şi motivul pentru care se introduce apă demineralizată în spațiile electrozilor.

XXIII.3 Ultrafiltrarea

Ultrafiltrarea este dializa efectuată sub acțiunea presiunii. Este, de fapt, nu o metodă de purificare ci o metodă de concentrare a sistemelor coloidale. Prin ultrafiltrare concentrația fazei dispersate creşte în timp ce compoziția mediului de dispersie rămîne neschimbată. Apar însă şi inconveniente cum ar fi modificarea compoziției ultrafiltratului ca urmare a modificării concentrației electrolitului prin eventuala sa adsorbție pe filtre.
Prin utilizarea unor filtre de porozități diferite se poate realiza separarea unui sistem coloidal în fracțiuni diferite, fiecare fiind caracterizată de o mai mare monodispersitate.

VERIFICAT 2007
VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie:

1. S. Voyutsky; **Colloid Chemistry**; MIR, Moscow, 1978;
2. M. Olteanu; **Coloizi**: Editura Universității Bucureşti, 1993.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda nr. 1298/2004
la Tipografia Editurii Universității din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
+2 sf.		16 MAR. 2017
08. APR. 2011	29 FEB. 2016	
	08 MAR. 2016	
08. APR. 2011	16 APR. 2016	16 IAN. 2018
	19 APR. 2016	29 IAN. 2018
	10 MAI 2016	31 IAN. 2018
15.04.2013	23 IUN. 2016	31 IAN. 2018
28.06.2013		17 MAR. 2018
14 APR. 2014		17 APR. 2018
14 APR. 2014	02 SEP. 2016	19 APR. 2018
	07 SEP. 2016	
21 NOV. 2014	04 OCT. 2016	19 IUN. 2019

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I"

DE SPIRITU ET ANIMA

265.000 lei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973575960-8

Lei 265000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro